

Тема 2.3 «Материалы высокого удельного сопротивления»

При изготовлении реостатов и нагревательных элементов используют сплавы с высоким удельным сопротивлением. Материалами высокого сопротивления (резистивными) называют проводниковые материалы, у которых значения ρ в нормальных условиях составляют не менее 0,3 мкОм·м. По области применения резистивные материалы разделяют на три основные группы:

- 1) материалы для резисторов (медные, медно-никелевые, никелевые, никель-хромовые; пленочные, проволочные, углеродистые);
- 2) материалы для электродов термопар и удлиняющих проводов (сплавы на основе Ni, Pt систем, Cu-Ni, Pt-Rh, W-Re; неметаллические порошковые материалы);
- 3) материалы для нагревателей (сплавы на основе систем Ni-Cr, Fe-Cr-Al, порошковые керамические материалы).

В зависимости от области применения к резистивным материалам предъявляют дополнительные требования, например, по температурному коэффициенту электрического сопротивления α_p , жаростойкости и др.

При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_p а также малая термо-Э.Д.С. относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°C.

Материалы для резисторов (резистивные материалы общего назначения).

Основные требования к материалам для резисторов: низкий температурный коэффициент электрического сопротивления, низкая термоэлектродвижущая сила в паре с медью, высокая стабильность электрического сопротивления во времени. Различают сплавы для проволочных, ленточных резисторов (технических и прецизионных) и материалы для непроволочных резисторов (пленочные, углеродистые). Резистивные материалы общего назначения широко используют в приборостроении, электротехнике для изготовления технических резисторов (регулирующие и пусковые реостаты, нагрузочные элементы), для прецизионных резисторов (образцовые сопротивления, различные элементы электроизмерительных приборов, катушки сопротивления, шунты, обмотки потенциометров).

Сплавы для проволочных резисторов. Для технических резисторов основными являются сплавы на основе системы Cu-Ni (сплав МН16, мельхиор МН19, нейзильбер МНЦ 15-20); для прецизионных резисторов - сплавы на медной основе (манганин МНМц 3-12, МНМцАЖ 3-12-0,3-0,3, константан МНМц 40-1,5) и сплавы на никелевой основе (Х20Н80-ВИ, 80ХЮД-ВИ, Х15Н60, ЭП277-ВИ). Для изготовления высокоточных прецизионных сопротивлений используют резистивные сплавы на основе благородных металлов (Au, Ag, Pt, Pd).

Манганин – основной сплав на медной основе для электроизмерительных приборов и образцовых резисторов. Манганин отличается желтоватым оттенком, хорошо вытягивается в тонкую проволоку до диаметра 0,02 мм. Из манганина изготавливают также ленту толщиной 0,01 – 1 мм и шириной 10 – 300 мм. Для получения малого α_p и высокой стабильности сопротивления во времени манганин подвергают специальной термической обработке – отжигу при 350 – 550°C в вакууме с последующим медленным охлаждением и дополнительной длительной выдержкой при комнатной температуре.

Константан – сплав меди и никеля с небольшим содержанием марганца. Содержание никеля в сплаве примерно соответствует максимуму ρ и минимуму α_p для сплавов Cu-Ni. Константан хорошо поддается обработке; его можно протягивать в проволоку и прокатывать в ленту тех же размеров, что и из манганина. Значение α_p константана близко к нулю и обычно имеет отрицательный знак.

Константан применяют для изготовления реостатов и электронагревательных элементов в тех случаях, когда рабочая температура не превышает 400-450°C. При нагреве до достаточно высокой температуры на поверхности константана образуется пленка окисла, которая обладает электроизоляционными свойствами (оксидная изоляция). Покрытую такой изоляцией константановую проволоку можно наматывать плотно, виток к витку, без особой изоляции между витками, если только напряжение между соседними витками не превышает 1 В. Таким образом, например, изготавливают реостаты. Для окисления константановой проволоки, дающей достаточно гибкую и прочную плёнку окисла, требуется быстрый (не более 3с) нагрев проволоки до температуры 900°C с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-э.д.с. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-э.д.с., которые могут явиться источником ошибок, особенно при нулевых измерениях в мостовых и потенциометрических схемах. Константан с успехом применяют для изготовления термопар, которые служат для измерения температуры, если последняя не превышает нескольких сотен градусов.

Непроволочные резистивные материалы подразделяют на пленочные металлические и пленочные на основе оксидов, силицидов, карбидов, а также неметаллические – углеродистые. Непроволочные резисторы широко применяют в автоматике, измерительной и вычислительной технике, в различных областях электротехники.

Резистивные металлические плёнки. Металлические пленки применяют для изготовления тонкопленочных резисторов и обкладок тонкопленочных конденсаторов, а также для создания токопроводящих дорожек и контактных площадок в интегральных микросхемах.

Тонкопленочные резисторы (ТПР) представляют собой тонкую пленку резистивного материала на поверхности диэлектрической подложки. ТПР относительно нечувствительны к шероховатости поверхности до тех пор, пока она не превышает толщины пленки. Материалами для подложек, используемых для этой цели, являются: стекла, полированный плавленый кварц, керамика и монокристаллические пластины.

Тонкопленочные резисторы могут быть изготовлены путем напыления жидкого металла через трафарет, электрическим осаждением, испарением в вакууме и некоторыми другими способами. Для этих целей применяются различные металлы и их сплавы. Материалы тонкопленочных резисторов можно условно разделить на несколько групп: резистивные материалы на основе чистых металлов, резистивные материалы на основе металлических сплавов, резистивные материалы на основе микрокомпозиций, керметы, полупроводниковые материалы и пр. ТПР обычно выполняют из нихрома (80 % Ni и 20 % Cr), тантала или соединения монооксида кремния с хромом.

Тонкие пленки из нихрома Х20Н80, получаемые методом термического испарения и конденсации в вакууме, широко применяются для изготовления тонкопленочных резисторов, в частности, резисторов интегральных микросхем. Химический состав пленок может заметно отличаться от состава исходного испаряемого сплава, что обусловлено значительными различиями в давлениях паров никеля и хрома при температурах испарения. Поэтому состав конденсата зависит от многих технологических факторов: скорости осаждения, температуры и материала подложки, давления остаточных паров в камере и др.

Обычно применяют тонкие нихромовые пленки с поверхностным сопротивлением $R_s = 50\text{--}300$ Ом и α_p , изменяющимся в пределах от $-3 \cdot 10^{-4}$ до $+2 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Такие пленки обладают достаточно хорошей адгезией к диэлектрическим подложкам и высокой стабильностью свойств.

В последнее время все шире применяют ренийевые тонкопленочные резисторы. Основным преимуществом рения перед другими материалами, используемыми для изготовления тонкопленочных резисторов, являются: устойчивость при высоких температурах, что позволяет изготавливать резисторы с высокой мощностью рассеяния при высокой температуре; высокая стабильность пленок; невысокий температурный коэффициент сопротивления; незначительное изменение сопротивления от толщины, что облегчает изготовление высокоомных резисторов с малым разбросом сопротивления. В том случае, когда необходимо получить высокостабильные пленки с большим поверхностным сопротивлением (порядка нескольких тысяч Ом) и низким температурным коэффициентом сопротивления, применяют тантал, вольфрам и рений.

Пленки из оксидов, силицидов и карбидов. Для изготовления тонкопленочных резисторов широко используются металлосилицидные сплавы и дисилициды металлов. Многокомпонентные резистивные сплавы МЛТ для тонкопленочных резисторов, содержащие Si, Fe, Cr, Ni, Al, W, устойчивы к окислению и воздействию химически активных сред. С целью

расширения диапазона сопротивлений по сравнению с получаемыми из металлов и сплавов используют керметы.

КЕРМЕТЫ (сокр. от «керамикометаллические материалы») – металлокерамические материалы, представляющие собой гетерогенную композицию одной или нескольких керамических фаз с металлами или сплавами, с относительно малой взаимной растворимостью фаз. Керметы сочетают свойства керамики (высокие твердость и сопротивление износу, тугоплавкость, жаропрочность и др.) и металлов (теплопроводность, пластичность), т.е. обладают комплексом свойств, интегрирующим характеристики нескольких компонентов.

Свойства керметов зависят от свойств наполнителя и матрицы, а также объемного соотношения и адгезии между ними. Неметаллические фазы в керметах придают им требуемые эксплуатационные характеристики. Содержание керамической фазы в керметах колеблется от 15 до 85% (по объему). Металлическая матрица в керметах объединяет твердые частицы в единый композиционный материал, обеспечивая изделиям необходимую прочность и пластичность. В качестве металлических компонентов используют — Cr, Ni, Al, Fe, Co, Ti, Zr и сплавы на их основе.

По природе керамической составляющей керметы делят на:

- оксидные (Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2),
- карбидные (SiC , Cr_3C_2 , TiC)
- нитридные (TiN),
- боридные (Cr_2B_2 , TiB_2 , ZrB_2),
- керметы на основе силицидов (MoSi) и других тугоплавких соединений и др.

По применению - жаропрочные, износостойкие, высокоогнеупорные, коррозионно-стойкие и др.

Микроструктура керметов может представлять собой:

- керамическую матрицу, внутри которой расположены металлические включения;
- металлическую матрицу с изолированными между собой керамическими частицами;
- два равноправных каркаса из металла и керамики;
- статистическую смесь керамических и металлических частиц.

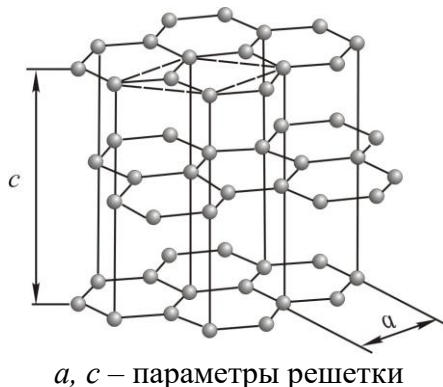
Области применения керметов очень широки и разнообразны. В электро- и радиотехнике для изготовления тонкопленочных резисторов используются керметные пленки. Существенным преимуществом керметных пленок является возможность варьирования их удельным сопротивлением в широких пределах. Тонкие пленки на основе микрокомпозиции Cr-SiO₂ изготавливают методом термического испарения и конденсации в вакууме с последующей термообработкой для стабилизации свойств.

В толстопленочных микросхемах используют резисторы, полученные на основе композиции стекла с палладием и серебром. Для этой цели стекло размалывают в порошок, смешивают с порошком серебра и палладия, вспомогательной органической связкой и растворителем. Получаемую пасту

наносят на керамическую подложку и спекают в обычной атмосфере. Удельное сопротивление пленок зависит от процентного содержания проводящих компонентов и режима спекания.

Углеродные резистивные материалы. Вторым по значению резистивным материалом является графит. Графит – одна из кристаллических модификаций углерода. Это непрозрачный, мягкий, электропроводный материал. Структура у него слоеная. В слое атомы углерода соединены в бесконечные шестичленные кольца. Каждое единичное кольцо представляет собой аналог бензольного кольца. Удельное сопротивление зависит от направления измерения. Если приложить напряжение поперек слоев, удельное сопротивление составит 100 мкОм·м, если приложить напряжение в плоскости слоев, удельное сопротивление достигает 0,3-0,5 мкОм·м.

Графит сочетает высокие жаропрочность и кислотостойкость, электропроводность и теплопроводность. Максимальная рабочая температура графита различных марок в инертной среде и вакууме составляет от 1000 до 2500 °С.



a, c – параметры решетки

Рисунок 1 - Схема кристаллической решетки графита

Помимо чистого углерода известно много модификаций технического углерода. Их физические характеристики также сильно меняются в зависимости от структуры и от количества разнообразных примесей. В основе их лежит структура графита, поэтому технические углероды можно считать и техническими графитами. Из них отметим сажу, кокс, коллоидный графит, силицированный графит. Сажа характеризуется очень малым размером частиц, до десятков ангстрем. Используется как наполнитель для резин, полимеров, электропроводных композиций. Взвесь порошка графита в воде называется «аквадаг» и используется для создания электропроводящих покрытий.

Тот факт, что графит имеет повышенное удельное сопротивление по сравнению с металлами, позволяет применять его в промышленности для создания различных сопротивлений. Начиная с пленочных сопротивлений в радиоэлектронике, графитовой бумаги и графитовой ткани и заканчивая композиционными материалами, где частицы графита выступают в роли проводящего наполнителя.

Материалы для электронагревателей

Общие требования к сплавам для электронагревательных элементов: высокая жаростойкость, высокое электрическое сопротивление в сочетании с низким температурным коэффициентом сопротивления, пластичность для промышленного получения изделий различного сортамента (проката, проволоки, ленты) и нагревателей.

Количество выделенной теплоты прямо пропорционально квадрату силы тока, времени прохождения тока и величине сопротивления проводника. Следовательно, для изготовления электронагревателей должны использоваться материалы с высоким электрическим сопротивлением. К таким материалам, кроме того, обеспечивающим высокотемпературный нагрев до 500-800 °С, относят хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе - манганин и константан, а также хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) обладают высоким удельным сопротивлением, теплостойкостью, пластичностью, хорошей механической прочностью и низкой окисляемостью, выдерживают большой перепад температур, а поэтому являются лучшими для этих целей материалами. Хромоникелевые сплавы используют для изготовления нагревательных элементов электрических печей, плиток, паяльников и т. д. Из этих сплавов изготавливают проволоку диаметром 0,02 мм и более и ленту сечением 0,1 x 1,0 мм и более. Высокую жаростойкость нихрома можно объяснить значительной стойкостью этого сплава к прогрессирующему окислению на воздухе при высоких температурах.

Скорость окисления металлов в значительной степени зависит от свойств образующегося окисла. Если окисел летуч, то он удаляется с поверхности металла и не может защитить оставшийся металл от дальнейшего окисления. Так, окислы вольфрама и молибдена легко улетучиваются, а потому эти металлы не могут эксплуатироваться в накаливаемом состоянии при доступе кислорода. Если же окисел металла не летуч, то он образует слой на поверхности металла.

Стойкость хромоникелевых сплавов при высокой температуре на воздухе объясняется близкими значениями температурных коэффициентов линейного расширения сплавов и их окисных пленок. Поэтому последние не растрескиваются и не отделяются от проволоки при ее нагревании и расширении. Однако хотя температурные коэффициенты расширения сплава и окислов хрома и никеля близки, они не одинаковы. Вследствие этого при резких изменениях температуры может происходить растрескивание слоя окислов; при последующем нагреве кислород проникает в трещины и происходит дополнительное окисление сплава. Следовательно, при многократном кратковременном включении быстро нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее чем в случае

непрерывного режима нагрева (температура нагрева одна и та же в обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в 20-30 раз). Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если заделать спирали в твёрдую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Железохромоалюминиевые сплавы. Существует еще целый класс сплавов, называемых фехралями или ферохромалями, не содержащих ни одного процента никеля, их основа - железо. Так как удельное сопротивление железа выше, чем никеля, то и удельное сопротивление сплава, где процент никеля заменяется железом, будет выше. Более высокое сопротивление позволяет экономить на количестве применяемого материала. К тому же и плотность железа меньше, чем у никеля, значит - дополнительная экономия на весе (от 5 до 7%).

Но есть и негативные последствия этой замены. Фехрали более ломки чем нихром, что важно для проволок. Спирали из них можно навивать только в нагретом состоянии - не менее 300°C. Поверхностный окисел, образующийся у сплавов с применением железа, имеет гораздо более высокое удельное сопротивление по сравнению с нихромом. Это становится значительной проблемой при применении тонких проволок и лент. Рекристаллизационный порог фехралей находится в районе 600–650°C, существенно ограничивая количество возможных циклов включения-выключения нагревательных элементов до их разрушения.

Можно сказать, что эти сплавы нашли разную направленность применения в качестве нагревательных элементов. Фехраль незаменима для достижения температур до 1400°C, Х20Н80 применяется вплоть до 1200°C и имеет температуру плавления 1400°C. Фехраль более устойчива в серосодержащей атмосфере, чем нихромовая проволока и лента. Замена никеля на железо означает сокращение возможных циклов включений-выключений при преодолении барьера в 600°C. Никель от того и дорог, что его невозможно заменить железом. Это относится ко всем нихромам и фехралям без исключения. Частое желание сэкономить на исходном материале оборачивается серьезными затратами при частой замене нагревательных элементов, работающих вне своих технологических режимов.

Материалы для термопар

Термопара - два различных проводника, один конец которых спаян и помещен в место измерения температуры (горячий контакт), а свободные концы помещены в термостат (холодный контакт). Термопары служат датчиками для измерения температуры.

Компенсационные провода - термопарная проволока, которая служит для передачи термо-эдс от свободных концов термопары к измерительным устройствам. В качестве компенсационных проводов используется более дешевая термопарная проволока с не столь строго контролируемыми параметрами.

Подавляющее большинство термопар изготавливают из следующих сплавов:

- копель (56% Cu и 44% Ni);
- алюмель (95% Ni, остальное – Al, Si и Mn);
- хромель (90% Ni и 10% Cr);
- константан (40% Ni, 1,5% Mn, остальное - Cu);
- платинородий (90% Pt и 10% Rh).

Свойства сплавов:

Алюмель имеет удельное электрическое сопротивление $3,2 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, температурный коэффициент линейного расширения $13,7 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹, плотность 8480 кг/м³, температуру плавления 1430-1450 °C.

Копель имеет плотность 8900 кг/м³, температуру плавления 1220-1290 °C, температурный коэффициент линейного расширения $14 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹, удельное электрическое сопротивление 0,5 мкОм·м, жаростоек до 600 °C.

Хромель обладает плотностью 8710 кг/м³, температура плавления 1400-1500 °C, температурный коэффициент линейного расширения $12,8 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹, удельное электрическое сопротивление 0,66 мкОм·м, отличается большой жаростойкостью.

Константан имеет высокое удельное электрическое сопротивление (около 0,5 мкОм·м), низкое значение термического коэффициента электрического сопротивления, температурный коэффициент линейного расширения $14,4 \cdot 10^{-6}$ °C⁻¹, плотность константана 8800-8900 кг/м³, температура плавления около 1260 °C. Для константана характерна высокая термо-эдс в паре с медью, железом, хромелем и низкая термо-ЭДС по отношению к меди.