

Лекция 4

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, или резистивные материалы общего назначения (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_ρ , жаростойкости и др.

При использовании сплавов в электроизмерительной технике от них требуется не только высокое удельное сопротивление, но и возможно меньшее значение α_ρ , а также низкая термоэлектродвижущая сила относительно меди. Проводниковые материалы в электронагревательных приборах должны длительно работать на воздухе при температурах порядка 1000°C.

4.1 Материалы для резисторов

Основные требования к материалам для резисторов: низкий температурный коэффициент электрического сопротивления, низкая термо-эдс в паре с медью, высокая стабильность электрического сопротивления во времени. Различают сплавы для проволочных, и 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 °С 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 °С. 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 пленку окисла, требуется быстрый (не более 3с) нагрев проволоки до температуры 900 °С с последующим охлаждением на воздухе.

Константан в паре с медью или железом приобретает большую термо-эдс. Это является недостатком при использовании константановых резисторов в измерительных схемах; за счет разности температур в местах контакта константановых проводников с медными возникают термо-эдс, 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 плавный 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 применяют 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. ТПП 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 $R_S = 50 \div 300$ 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 «керамико-металлические 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, характерных для составляющих их 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),
- на основе силицидов (MoSi) и других тугоплавких соединений и др.

По применению различают керметы 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-SiO_2 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 четырех аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, фуллерен, графен). Это непрозрачный, мягкий, электропроводный материал со слоистой структурой (рис. 4.1).

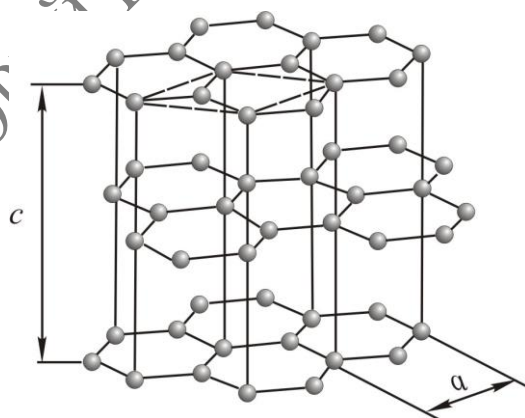


Рис. 4.1 Схема кристаллической решетки графита: a , c – параметры решетки

В каждом 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 достигает 100 мкОм·м, в плоскости слоев удельное сопротивление составляет $0,3 \div 0,5$ 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.

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.

4.2 Материалы для электронагревателей

Общие требования к сплавам для электронагревательных элементов: высокая жаростойкость, высокое электрическое сопротивление в сочетании с низким температурным коэффициентом сопротивления, пластичность, необходимая 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. Среди большого количества материалов для указанных целей наиболее распространенными в практике являются сплавы на медной основе – манганин и константан. К таким материалам, кроме того, обеспечивающими высокотемпературный нагрев до $500 \div 800$ °С, относятся хромоникелевые и железохромоалюминиевые сплавы.

Хромоникелевые сплавы (нихромы) обладают высоким удельным сопротивлением, теплоустойкостью, 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 0,1×1,0 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 нагревательный элемент из хромоникелевого сплава может перегореть скорее, чем в случае непрерывного режима нагрева (при одной и той же температуре нагрева в обоих сравниваемых случаях срок службы может отличаться в 20÷30 раз). Срок службы нагревательных элементов можно увеличить, если поместить спирали в твердую инертную среду типа глины-шамота, предохраняющую от механических воздействий и затрудняющую доступ кислорода.

Железохромоалюминиевые сплавы. Существует 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 никель заменяется железом, будет выше. Более высокое сопротивление позволяет экономить на количестве применяемого материала. К тому же и плотность железа меньше, чем у никеля, значит, существует дополнительная экономия на весе (от 5 до 7%).

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

Можно сказать, что эти сплавы нашли разную направленность применения в качестве нагревательных элементов. Фехраль незаменим для достижения температур до 1400°C, хромоникелевый сплав 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 потому и дорог, что его невозможно заменить железом. Это относится ко всем нихромам и фехралям без исключения. Желание сэкономить на исходном материале оборачивается серьезными затратами при частой замене нагревательных элементов, работающих в условиях не свойственных им технологических режимов.

4.3 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 контролируруемыми параметрами.

подавляющее большинство термопар изготавливают из следующих сплавов: копель, алюмель, хромель, константан, платинородий (90% Pt и 10% Rh).

Алюмель (95% Ni, остальное – Al, Si и Mn) имеет удельное электрическое сопротивление $3,2 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, температурный коэффициент линейного расширения $13,7 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, плотность $8,48$ г/см³, температуру плавления $1430 \div 1450$ °С.

Копель (56% Cu, 44% Ni) имеет плотность $8,9$ г/см³, температуру плавления $1220 \div 1290$ °С, температурный коэффициент линейного расширения $14 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, удельное электрическое сопротивление $0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, жаростоек до 600 °С.

Хромель (90% Ni, 10% Cr) обладает плотностью $8,71$ г/см³, температура плавления $1400 \div 1500$ °С, температурный коэффициент линейного расширения $12,8 \cdot 10^{-6}$ K⁻¹, удельное электрическое сопротивление $0,66 \cdot 10^{-6}$ Ом·м, отличается большой жаростойкостью.

Константан (40% Ni, 1,5% Mn, остальное – Cu) имеет высокое удельное электрическое сопротивление (около $0,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м), низкое значение термического коэффициента электрического сопротивления, температурный коэффициент линейного расширения $14,4 \cdot 10^{-6}$ °K⁻¹, плотность константана $8,8 \div 8,9$ г/см³, температура плавления около 1260 °С. Для константана характерна высокая термо-ЭДС в паре с медью, железом, хромелем и низкая термо-ЭДС по отношению к меди.

Платинородий (90% Pt, 10% Rh) используется в паре с платиной для измерения высоких температур, проверки рабочих термопар и как эталонная термопара. При длительном применении пределы измерения температуры составляют от -20 до 1300 °С, при кратковременном — от -20 до 1600 °С. Недостатком термопары платинородий-платина является сравнительно небольшая развиваемая термо-ЭДС.

На рис. 4.2 приведены зависимости термо-ЭДС от разности температур горячего и холодного спаев для наиболее употребляемых термопар.

Небольшие изменения состава сплава могут привести к значительным изменениям термо-эдс. Однако это не лимитирует точности измерений, если только термопара не используется без предварительной градуировки.

Термопары можно применять для измерения следующих температур: платинородий – платина до 1600 °С; медь – константан и медь – копель до 350 °С; железо – константан, железо – копель и хромель – копель до 600 °С; хромель – алюмель до $900 - 1000$ °С. Из применяемых в практике термопар наибольшую термо-эдс при данной разности температур имеет термопара хромель – копель.

Термо-э.д.с., мВ

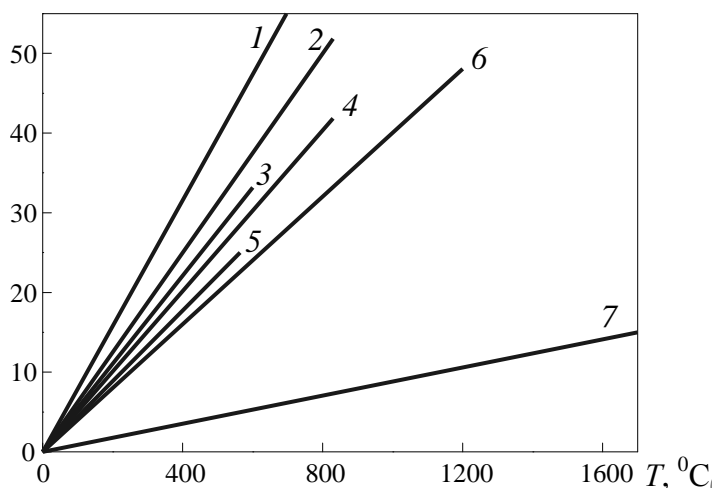


Рис. 4.2 Зависимость термо-эдс от разности температур горячего и холодного спаев для термопар:

1— хромель-копель; 2— железо-копель; 3— медь-копель; 4— железо- константан; 5— медь-константан; 6— хромель-алюмель; 7— платинородий-платина

Большинство термопар устойчиво работает лишь в безокислительной среде. В процессе длительной эксплуатации в окислительной среде может наблюдаться постепенное изменение удельной термо-эдс. Причинами нестабильности являются загрязнения примесями из окружающей атмосферы, летучесть компонентов, окисление проволок, резкие перегибы и деформации, которые вносят внутренние напряжения и создают физическую неоднородность. Наиболее высокой точностью, стабильностью и воспроизводимостью обладают платинородиевые термопары, несмотря на малую удельную термо-эдс. Эти качества объясняются химической инертностью материала и возможностью получать его с высокой степенью чистоты.

4.4 Припой и флюсы

Сплавы, применяемые при пайке металлов, называют припоями. Это технологические материалы, которые используют в радиотехнике и электронике для создания механически прочного (иногда герметичного) шва, или для получения электрического контакта с малым переходным сопротивлением. При пайке места соединения и припой нагревают. Так как припой имеет температуру плавления значительно ниже, чем соединяемый металл (или металлы), то он плавится, в то время как основной металл остается твердым. На границе соприкосновения расплавленного припоя и твердого металла происходят различные физико-химические процессы. Припой смачивает металл, растекается по нему и заполняет зазоры между соединяемыми деталями. При этом компоненты припоя диффундируют в основной металл, основной металл растворяется в припое, в результате чего образуется промежуточная прослойка, которая после застывания соединяет детали в одно целое.

Припой принято делить на две группы – мягкие и твердые. К мягким относятся припой с температурой плавления до 300°C, к твердым – выше 300°C. Кроме того, припой существенно различаются по механической прочности. Мягкие припои имеют предел прочности при растяжении 16 ÷ 100 МПа, твердые – 100 ÷ 500 МПа.

Выбирают припой с учетом физико-химических свойств соединяемых металлов, требуемой механической прочности спаиваемого шва, его коррозионной устойчивости и стоимости. При пайке токоведущих частей необходимо учитывать удельную проводимость припоя. В различных областях радиоэлектроники применяют мягкие и твердые припои.

Мягкими являются оловянно-свинцовые припои (ПОС) с содержанием олова от 10 до 90%, остальное свинец. Проводимость таких припоев составляет 9÷15% проводимости чистой меди, а $\alpha_l = (26\div 27) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Большое количество оловянно-свинцовых припоев содержит небольшой процент сурьмы.

Наиболее распространенными *твёрдыми припоями* являются медно-цинковые и серебряные с различными добавками.

Вспомогательные материалы для получения надёжной пайки называют *флюсами*. Они должны: 1) растворять и удалять окислы и загрязнения с поверхности спаиваемых металлов; 2) защищать в процессе пайки поверхность, а также расплавленный припой от окисления; 3) уменьшать поверхностное натяжение расплавленного припоя; 4) улучшать растекаемость припоя и смачивание им соединяемых поверхностей.

По воздействию на металл, подвергающийся пайке, флюсы подразделяют на несколько групп. *Активные, или кислотные, флюсы* готовят на основе активных веществ – соляной кислоты, хлористых и фтористых металлов и т. д. Эти флюсы интенсивно растворяют окисные пленки на поверхности металла, благодаря чему обеспечивается хорошая адгезия, а следовательно – высокая механическая прочность соединения. Остаток флюса после пайки вызывает интенсивную коррозию соединения и основного металла. Применяют эти флюсы только в том случае, когда возможна тщательная промывка и полное удаление их остатков. При монтажной пайке электро- и радиоприборов применение активных флюсов категорически запрещено.

К *бескислотным флюсам* относят канифоль и флюсы, изготовленные на ее основе с добавлением неактивных веществ (спирта, глицерина), а также активизаторов – небольших количеств солянокислого или фосфорнокислого анилина, салициловой кислоты, солянокислого диэтиламина и т. п. Высокая активность некоторых активированных флюсов позволяет производить пайку без предварительного удаления окислов после обезжиривания.

Антикоррозийные флюсы получают на основе фосфорной кислоты с добавлением различных органических соединений и растворителей, а также на основе органических кислот. Остатки флюсов не вызывают коррозии.