

3. Savkovič-Stevanovič J. // Separ. Sci. and Technol. 1984. Vol. 19. № 4 & 5. P. 283 – 295.
4. Hausen H. // Chem. Ing. Tech. 1953. J. 25. № 10. S. 595 – 597.
5. Павлечко В.Н. // Труды БГТУ. 1998. Выпуск VI. Химия и химическая технология. С. 131 – 138.
6. Павлечко В.Н. // Труды БГТУ. 1998. Выпуск VI. Химия и химическая технология. С. 138 – 144.
7. Павлечко В.Н. // ИФЖ. 2001. Том 74. № 1. С. 57 – 61.
8. Павлечко В.Н., Гуляев В.Н. // Труды БГТУ. 1999. Выпуск VII. Химия и химическая технология. С. 12 – 15.

УДК 621.3.085

В.Б. Михайлов, доцент

ТОЛСТОПЛЕНОЧНЫЕ ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ SnO_2

In work the technologies of manufacturing of thick-film and volumetric sensitive gases of elements are considered. The test datas of transmitters on responsivity in different gases are resulted, and also temperature dependences of resistance of elements on a view and quantity of addition elements. The test data on stability are given.

В последние десятилетия для Республики Беларусь наиболее актуальными стали научные разработки, связанные с экологией воздушной среды. Особую значимость имеет направление автоматического контроля за предельными концентрациями токсичных и взрывоопасных газовых выбросов промышленного происхождения.

Отечественными и зарубежными фирмами выпускается ряд приборов и комплексов для анализа газовой среды. Среди них широко используются газовая хроматография, спектрофотометрия, масспектрометрия, ионометрия и др. Как правило, это лабораторные приборы, сложные в обслуживании и весьма дорогостоящие. Эти приборы имеют широкий диапазон измерения концентраций большого количества неизвестных компонент газовых смесей.

В промышленной экологии компоненты сопутствующих газов обычно известны и задачей ставится нахождение предельного порога их концентраций (ПДК). В связи с этим, целый ряд приборов и комплексов на их основе может иметь более простое устройство, а значит и более дешевое, что немаловажно для промышленных предприятий.

Наиболее подходящими газочувствительными элементами для этих целей являются миниатюрные полупроводниковые датчики резистивного типа [3].

Для получения таких чувствительных элементов использовались различные технологии – тонкопленочная, толстопленочная, а также технология изготовления объемных датчиков.

В данной работе рассматриваются технология и результаты исследований толстопленочных элементов.

Стандартная технология включает следующие операции [1]: изготовление паст (функционального материала, проводящей, диэлектрической), нанесение паст методом трафаретной печати на диэлектрические подложки, термообработка, формирующая заданные свойства толстопленочного элемента, стабилизирующий отжиг, электротермическая тренировка, лазерная подгонка под номинал. Все эти стандартные

процессы были модернизированы с учетом необходимости получения пористых газопроницаемых структур и в то же время механически прочных, не деградирующих при рабочих температурах 300–500⁰С в агрессивных средах.

Характеристики функционального материала определяют чувствительность и избирательность датчика. В качестве этого материала использовались порошки In₂O₃, SnO₂ в виде частиц с размерами 3–5 мкм. В качестве добавок использовались Mg(NO₃)₂ 1–2 мас. %, а также оксиды Ni, Mn, Al, Cu, определяющие требуемую проводимость образца. В качестве каталитических и сенсibiliзирующих добавок использовались Pt и Pd.

Было изучено влияние этих добавок на температурные зависимости электропроводности датчиков, что позволило оценить влияние точности поддержания температуры подложки на стабильность параметров и выбрать оптимальную схему измерений. Предпочтительно иметь датчики с достаточно слабой зависимостью электропроводности от температуры в рабочей области. Это делается для того, чтобы уменьшить, например, ошибку в измерении концентрации при изменении скорости потока газа.

Активный слой датчика из указанных смесей имел плохую адгезию к подложке, поэтому в пасту добавляли постоянное связующее 5–10%, в качестве которого использовались легкоплавкие стекла (марки С-14, С-55). Стекло С-14 характеризуется температурой размягчения 500⁰С и температурой растекания 600⁰С; стекло С-55 соответственно 528 и 600⁰С.

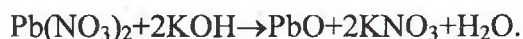
Для придания текучести смеси твердых функциональных материалов в пасту добавляют связки на основе ланолина и этилцеллюлозы, растворителем для которых являлся терпиниол и циклогексанол. Нанесение паст осуществлялось методом трафаретной печати. На керамическую подложку (керамика ВК-94-1, ВК-94-05, СТ-50-2) вначале наносились контактные площадки из серебросодержащей пасты с последующим вжиганием при T=850⁰С. Далее наносился активный слой. Удаление органического связующего проводилось при T=200⁰С в течение 3 часов, а затем вжигание при 600÷700⁰С в течение 60 мин.

В качестве нагревателя датчика использовался или толстопленочный резистор, наносимый с обратной стороны керамической подложки или нихромовая спираль при трубочной конструкции датчика.

Толстопленочный нагреватель изготовлен согласно ОСТ 107.750878.002-87 (технология изготовления толстопленочных плат. Общие требования). Для контактных площадок использовалась проводниковая паста ППЗ ЕТО 032.508ТУ. Наиболее подходящим материалом для изготовления выводов элемента из всех исследованных (NiCr, Mo, Cu) оказался сплав алюмель. При температуре вжигания пасты 850⁰С образуется наименьшая окисная пленка и с этим сплавом соответственно наиболее низкое переходное сопротивление паста–проволока. После нанесения нагревателя в 8–10 слоев методом трафаретной печати и последующих технологических сушек и вжиганий сопротивление резистора составляло 6–8 Ом. Нагреватель позволял нагревать активный слой на обратной стороне датчика до 390–400⁰С. Ухода параметров из-за деградации резистивного слоя не обнаружено.

После изготовления датчики подвергались старению путем выдержки при T=500⁰С и подаче напряжения питания на активный слой. Для тела нагревателя использована паста резистивная ПРМ-50 Тг 027 000 ТУ.

Кроме толстопленочных, исследовались датчики из объемной керамики. В качестве функционального материала использовался PbO. Основной проблемой окисно-свинцовых датчиков является управление их стехиометрией и фазовым составом. Функциональный материал был получен в результате реакции типа



Затем отжигом при $T=800^\circ\text{C}$ в течение 20 часов достигалось превращение PbO в поликристаллическую модификацию. Поликристаллы размалывались в порошок (размер зерна составляет 1–3 мкм).

Вторая компонента керамики BaTiO₃ изготавливалась спеканием смеси BaCO₃ и TiO₂ при $T=1200^\circ\text{C}$. Смеси порошков BaTiO₃ и PbO смешивались в различных пропорциях и перетирались. Далее из порошков прессовались таблетки диаметром 10 мм и толщиной 1 мм. Керамика спекалась при $T=550\text{--}800^\circ\text{C}$ в течении 1–5 часов. Контакты к датчикам изготавливались вжиганием серебросодержащей пасты. На рабочей “поверхности” датчика контакты наносились в виде сетки. Свойства датчиков стабилизировались после отжига в атмосфере воздуха при $T=550^\circ$. Ряд датчиков приобретал стабильные свойства подачи напряжения смещения (до 10В) с одновременной выдержкой при повышенных температурах.

Таблица

Содерж. PbO	Измеряемые параметры	Температура датчика [°C]					
		300	350	400	450	500	550
100%	Co(пф)	390	560	862	1250	94,0	72
	tgδ	001	0,095	0,1	0,1	0,1	0,1
	C _r /C	—	—	—	—	—	—
80%	Co	210	252	398	500	232	187
	tgδ	0,004	0,05	0,09	0,1	0,1	0,1
	C _r /C ₀	—	—	0,97	0,95	0,93	0,23
60%	Co	142	164	214	319	728	925
	tgδ	0,005	0,021	0,056	0,09	0,1	0,1
	C _r /Co	—	—	0,96	0,92	0,92	0,9
40%	Co	117	132	304	415	534	792
	tgδ	0,009	0,018	0,05	0,08	0,09	0,1
	C _r /Co	—	—	0,92	0,9	0,87	0,87
20%	Co	104	126	283	345	4920	653
	tgδ	0,003	0,0014	0,001	0,047	0,09	0,1
	C _r /Co	—	—	0,94	0,91	0,9	0,86

Объемные датчики на основе керамики BaTiO₃ – PbO исследовались на газочувствительность по изменению емкости элемента. В качестве величины, характеризующей чувствительность датчика, было выбрано отношение C_r/C₀ (отношение максимальной емкости датчика после воздействия пробы газа к значению C₀ емкости после 20 минут выдержки в атмосфере чистого воздуха). Измерения проводились мостовым методом на частоте 25 кГц, поскольку предварительные исследования показали, что чувствительность являлась максимальной в интервале 15–60 кГц. Результаты представлены в табличном виде.

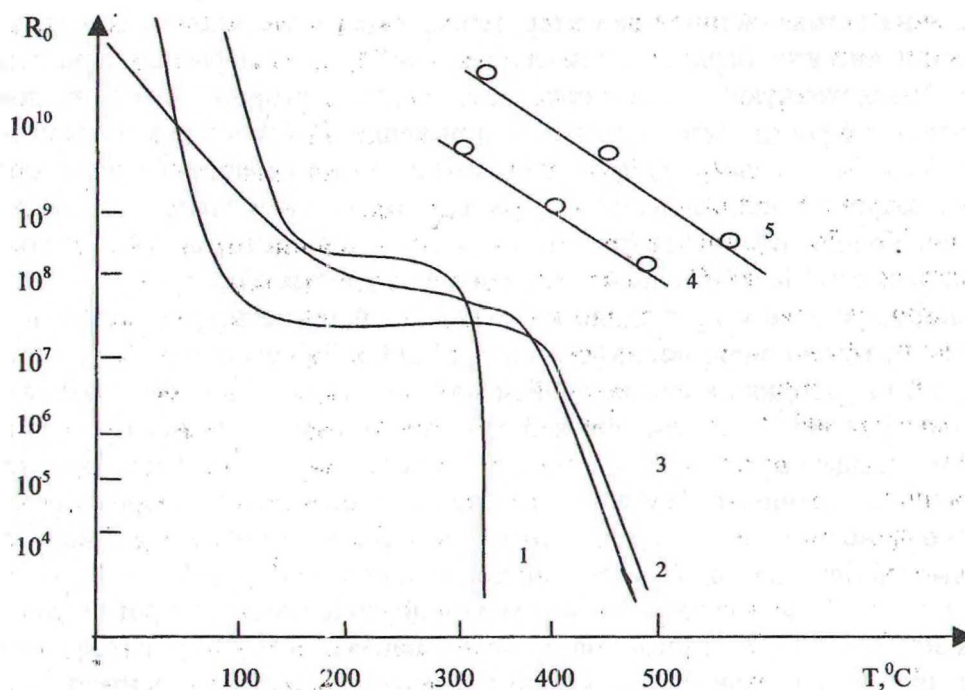


Рис. 1. Температурные зависимости сопротивлений элементов толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 с различными легирующими добавками: 1 – нелегированные; 2 – Al_2O_3 5 об.%; 3 – Al_2O_3 10 об.%; 4 – MnO 5 об.%; 5 – CuO 5 об.%

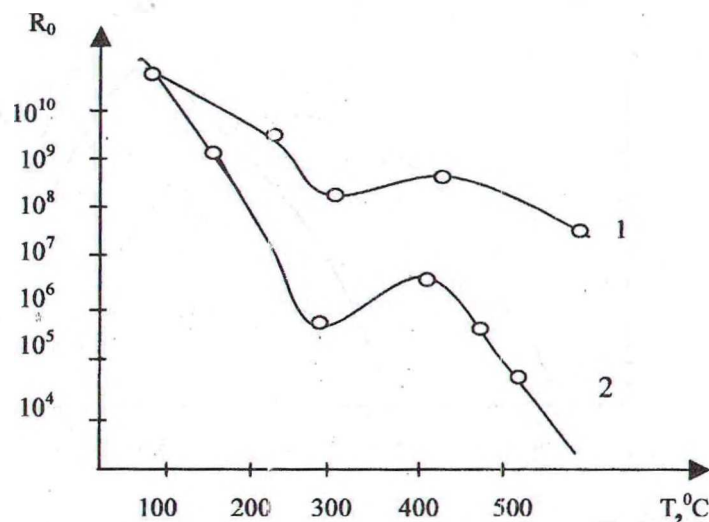


Рис. 2. Температурные зависимости сопротивлений толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 1 – NiCl_2 ; 2 – Fe_2O_3

При исследовании толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 с различными легирующими добавками были сняты температурные зависимости сопротивлений элементов, нанесенных на керамические и кварцевые подложки. На рис.1 представлены эти кривые.

Как видно из рис. 1, для SnO_2 без добавок (кривая 1) в области температур 250–400°C электропроводность датчиков изменяется почти на шесть порядков. Это

указывает на активационный характер проводимости и связано с большим разбросом межкристаллических барьеров. Измерения ВАХ таких образцов показали, что они имеют “варисторную” характеристику, при которой ток экспоненциально увеличивается с ростом приложенного напряжения. Добавление к основному веществу 5–10 об.% Al_2O_3 (кривые 2, 3) приводило к увеличению сопротивления в области рабочих температур датчика, где наблюдается максимум чувствительности к определяемым газам. Еще более сильное увеличение сопротивления датчиков наблюдалось после добавления в смесь MnO (кривая 4) и окиси меди (кривая 5). Отметим, что легирование указанными примесями приводило к более слабой температурной зависимости сопротивления образцов по сравнению с “чистым” SnO_2 . Замена добавки NiO на NiCl_2 (кривая 1 рис. 2) приводила к аномальной зависимости сопротивления датчика: в области температур 300–450 $^\circ\text{C}$ на кривой наблюдался отрицательный наклон и максимум при 380 $^\circ\text{C}$. Это свидетельствует о том, что при введении NiCl_2 в пасту при изготовлении активного слоя датчика путем высокотемпературной обработки происходит частичное подлегирование объема кристаллитов примесью никеля и на собственную проводимость SnO_2 накладывается примесная проводимость [2].

Для получения “плато” на температурной зависимости сопротивления датчика (в области 300–400 $^\circ\text{C}$) к основному материалу добавляется Fe_2O_3 (рис. 2 кривая 2).

На рис. 3 представлены температурные зависимости относительного сопротивления толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 при дозированном воздействии смеси воздуха с ацетоном 0,5ПДК–0,1мг/м 3 и CO_2 0,1 об.%. В качестве каталитических добавок в активный слой датчика, предназначенного для регистрации CO_2 , вводился Pd, а материал датчика, предназначенного для обнаружения паров ацетона, был подлегирован Ni.

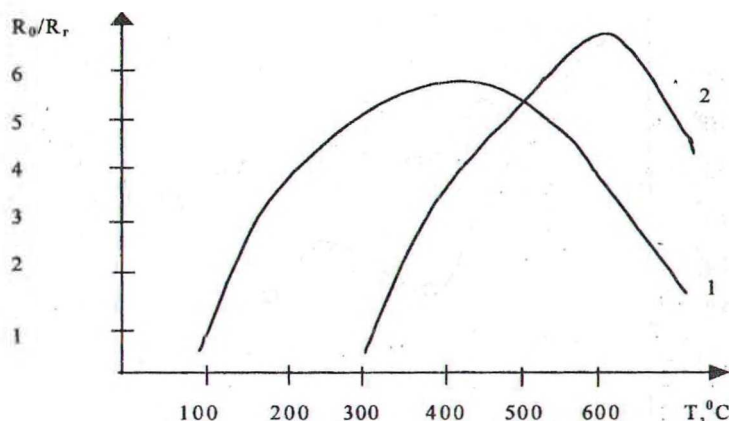


Рис. 3. Температурные зависимости чувствительности толсто пленочных датчиков на основе SnO_2 к: 1 – ацетону 0,1 мг/м 3 ; 2 – CO_2 – 0,1 об.%

Указанные датчики обладали достаточно высокой чувствительностью к фенолу (ПДК–0,01мг/м 3). Соотношение сигнал–шум при регистрации концентрации фенола в воздухе ~ 10 ПДК составляло 2,5. Сигнал увеличивался линейно с ростом концентрации фенола до 150 ПДК.

Исследования долговременной стабильности указанных датчиков (выдержка в течение 120 часов при рабочей температуре и номинальном напряжении питания) показали, что уход нулевой линии не превышал 1–1,5 мВ (при величине полезного сигнала

300–400 мВ), т.е. погрешность концентрационных измерений из-за дрейфа параметров не более 0,4%. В течение 50 часов датчики выдерживались при рабочей температуре 450⁰С в атмосфере воздуха с аммиаком (концентрация NH₃ – 200 мг/м³, а ПДК–0,2 мг/м³). Деградиционных явлений, приводящих к изменению чувствительности датчиков к указанным газам, не обнаружено.

Сравнительный анализ газочувствительных элементов, полученных различными технологическими приемами, показал, что поликристаллические спеченные пленки и объемные образцы обладают хорошей чувствительностью к ряду токсичных и взрывоопасных газов. Это объясняется сильной зависимостью электропроводности от уровня легирования этих материалов, когда концентрация электронов в зоне проводимости практически линейно изменяется с изменением концентрации молекул адсорбируемого газа. Поэтому для датчиков, получаемых толстопленочной технологией, используются такие широкозонные полупроводники, как: SnO₂, TiO₂, NiO, V₂O₅, In₂O₅, WO₃ и др.

На основе этих датчиков был разработан и изготовлен экспериментальный образец портативного индикатора на кислородо- и водородосодержащие газы. Калибровка датчиков проводилась на разработанном газовом стенде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хаммер Д., Биггерс Дж. Технология толстопленочных гибридных интегральных схем.– М.: Мир, 1975. – 496 с.
2. Кофстад П. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. –М.: Мир, 1975. – 396 с.
3. Михайлов В.Б. Пленочные полупроводниковые газовые датчики на основе оксида олова // Всесоюзная НТК “Метрологические проблемы микроэлектроники”: Тез. докл. –М.:Радио и связь, 1991.–С.57.

УДК 621.57: 621.565.9.045

В.И. Володин, профессор; М.Д. Борзинский, студент; В.С. Конопацкий, студент

МОЛОКООХЛАДИТЕЛЬНАЯ УСТАНОВКА С УТИЛИЗАЦИЕЙ ТЕПЛОТЫ ОХЛАЖДАЕМОГО МОЛОКА

The computational method of non-stationary parameters of compression refrigerating and heating machinery is considered. The results of computing experiment represented.

На животноводческих фермах молоко подвергается первичной обработке, которая включает его сбор после дойки, охлаждение, хранение и транспортировку на молокоперерабатывающие предприятия. Важным элементом технологической цепочки является охлаждение парного молока с температурой 35 °С до 4–5 °С, что позволяет хранить его без потери качества до следующей стадии переработки. Для охлаждения молока применяются холодильные машины. Наиболее распространенная технология включает предварительное приготовление ледяной воды с температурой 1 °С, которая затем используется в рекуперативном теплообменнике для охлаждения парного молока. При этом теплота, отводимая от молока с помощью конденсатора воздушного охлаждения, сбрасывается в окружающую среду. Кроме того, энергия, затрачиваемая на привод компрессора холодильной машины, также рассеивается в форме теплоты в окружающую среду. На таком принципе основана работа широко распространенных молокоохладительных установок СМ-1250 и СЛ-1600. В то же время при первичной переработке