

Т.Л.Ржевуская, А.Е.Кофман, Л.Г.Ходский,
Г.Г.Мамедова

К ВОПРОСУ О ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В настоящее время электропроводящие покрытия находят все более широкое применение в различных электротехнических устройствах в качестве объемных сопротивлений полупроводниковых цепей, в печатных схемах, интегральных нагревательных элементах сопротивления и др. В зарубежных и отечественных патентах предлагаются составы электропроводящих покрытий для керамических подложек [1-7], а также электропроводных пленок по стеклу [8-11]. Имеются немногочисленные работы, касающиеся электропроводящих покрытий для стали [12,13]. Покрытия состоят из проводящих частиц, распределенных в связующей матрице. Сопротивление их изменяется в широких пределах в зависимости от условий изготовления.

В данной работе изучены условия формирования электропроводящего композиционного покрытия по стали, предназначенного для использования его в нагревательных устройствах.

Разработка состава покрытия осуществлялась методом подбора металлического порошкообразного наполнителя и стеклообразной основы для получения композиционного покрытия. В результате проведения экспериментов в качестве наполнителя был выбран порошкообразный электролитический никель, а в качестве стекловидной составляющей - бесщелочная эмаль, представляющая собой боросвинцовосиликатное стекло [14].

С целью изоляции электропроводящего покрытия от металлической подложки его наносили на два слоя изоляционной эмали. Никель вводили в количестве от 20 до 100 и более весовых частей по отношению к весу стекловидной фритты.

Формирование покрытий производили в воздушной, нейтральной (азот) и слабовосстановительной (CO_2) средах в интервале температур 700-850°C. В табл. 1 представлены величины электросопротивления покрытий, содержащих 50в.ч. Ni (в зависимости от температуры формирования и среды).

Как видно, в среде азота температурный интервал проводимости покрытий равен 90, а в слабовосстановительной -40°C. За температурный интервал проводимости принимали интервал температур, в котором при формировании покрытий электросопротивление не превышает 10 Ом.

Таблица 1. Электросопротивление покрытий при формировании в нейтральной и слабовосстановительной средах

Температура обжига, °C	Поверхностное сопротивление покрытия, Ом	
	в среде азота	в среде CO ₂
700	10 ⁹	10 ⁹
710	60,0	10 ⁹
730	2,9	10 ⁹
760	2,0	10 ⁶
780	2,0	2,3
800	1,3	1,0
820	0,9	0,7

Таблица 2. Некоторые физико-химические свойства электропроводящих покрытий

Количество наполнителя (Ni) %	КТР $\alpha \cdot 10^7$, град ⁻¹	Температура начала размягчения, °C	Термостойкость, °C	Кислотоустойчивость (проба пятном 10% - лимонной кислотой)	Температурный интервал проводимости, °C	Поверхностное электросопротивление (R_s), Ом
20	76,07	482	550	Класс "Д"	750-830	4,0
40	90,26	487	550	" - "	730-830	0,9
60	104,27	485	550	" - "	730-830	0,2

Рассмотрим некоторые физико-химические свойства покрытий, содержащих 20, 40 и 60% никеля и сформированных в нейтральной среде (табл. 2).

Из данных таблицы видно, что с ростом содержания никеля сопротивление покрытий снижается, а также несколько расширяется температурный интервал проводимости. При увеличении количества никеля КТР композиции возрастает. Все покрытия отличаются высокой (550°C) термостойкостью. По химической устойчивости (проба пятном 10% лимонной кислотой) они относятся к классу "Д" [15]. Испытания покрытий под воз-

действием температуры 300° в течение 300 ч показали, что электросопротивление их при этом не изменяется.

Измерение электросопротивления покрытий в динамических условиях (т.е. при изменяющейся электрической нагрузке) проводили по методу амперметра-вольтметра на образцах размером 100x100x10 мм. При этом покрытия разогревались до заданной температуры (300–350°С) при напряжении 15 в.

Определение зависимости электросопротивления покрытия от температуры показало, что сопротивление возрастает при повышении температуры по линейному закону $R_t = R_0 (1 + \alpha t)$, где α изменяется в пределах (1,2 – 4,0) · 10³ град⁻¹. Это может служить доказательством того, что преобладающей в данном покрытии является проводимость по металлическому типу.

При испытании покрытий, содержащих 50 в.ч. никеля, во многих случаях наблюдалась потеря проводимости вследствие пробоя и оплавления покрытия в месте этого пробоя. Электропроводность покрытий с соотношением порошка никеля и стекловидной фритты 1:1 оказалась значительно более стабильной. Дальнейшее увеличение содержания наполнителя до 150 в.ч. вновь приводило к снижению стабильности электропроводности.

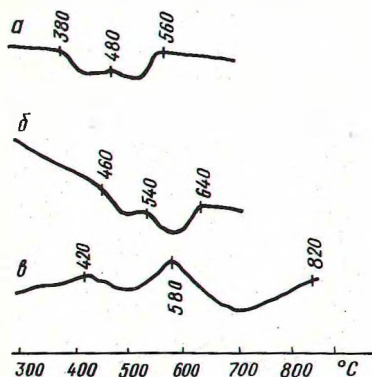


Рис. 1. Кривые ДТА: а — стекловидная фритта; б — фритта с 20 в.ч. никеля на 100 в.ч. фритты; в — масса с соотношением фритты и никеля 1:1.

На рис. 1,б представлена кривая ДТА фритты с 20 в.ч. никеля. На кривой виден экзопик при температуре 540°С, расположенный в эндопике в интервале размягчения, составляющем 460–640°С. Результаты высокотемпературного рентгенофазового анализа фритты с 20 в.ч. никеля при комнатной температуре экзопика ДТА, равном 540°С, представлены на рис. 2,а,б. Высокотемпературный рентгенофазовый анализ проводили на приставке ГПВТ-1500 на $\text{SiK}\alpha$ -излучении.

Как видно из рис. 2, а, б, с ростом температуры от комнатной до 540°C наблюдаем снижение интенсивности пиков, относящихся к никелю (2θ равны $44^{\circ}40'$, $51^{\circ}52'$, $76^{\circ}30'$), что свидетельствует о растворении окислившегося никеля в силикатном расплаве. При сравнении ИК-спектров чистой фритты с 20 в.ч. никеля (рис. 3, а, б) наблюдается некоторое размывание полосы боратной составляющей в области 1350 см^{-1} , что также свидетельствует о некоторых изменениях структуры стекла при введении никеля. В данном случае можно предположить образование стеклообразных боратов и других соединений никеля.

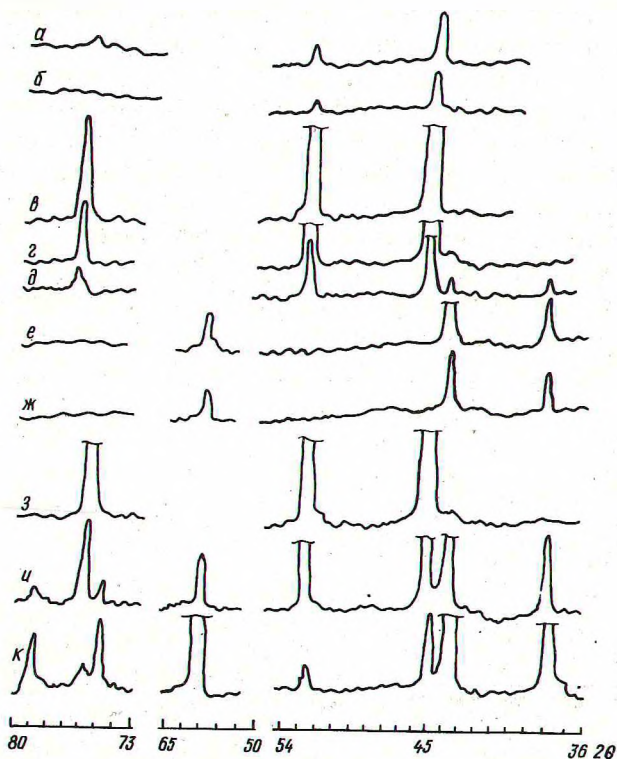


Рис. 2. Кривые высокотемпературного рентгенофазового анализа: а — фритта с 20 в.ч. никеля на 100 в.ч. фритты при комнатной температуре; то же при 540°C ; в — фритта с никелем (1:1) при комнатной температуре; Г — то же при 580°C ; д — то же при 700°C ; е — фритта с 20 в.ч. окиси никеля на 100 в.ч. фритты при комнатной температуре; ж — то же при 700°C ; з — фритта с никелем (1:2) при комнатной температуре; и — то же при 580°C ; к — фритта с никелем (1:2) при 700°C .

На кривой ДТА фритты с никелем в соотношении 1:1 (рис. 1, в) имеется экзопик при температуре 580°C в эндопике в интервале размягчения $420\text{--}820^{\circ}\text{C}$. Рентгенограммы фритты с никелем при этом же соотношении при комнатной температуре, а также при температуре 580 и 700°C (близкой к температуре оплавления покрытия) представлены на рис. 2, в, г, д. С ростом температуры взаимодействия наблюдаем процесс растворения никеля: интенсивность пиков, относящихся к никелю, резко уменьшается. При температуре 700°C появляются пики NiO при 2θ , равном $36^{\circ}54'$ и $42^{\circ}52'$. Видно, что процесс растворения окислившегося никеля в силикатном расплаве идет значительно интенсивнее видимого процесса окисления Ni до NiO . На ИК-спектре фритты без никеля (рис. 3, а) имеем полосы поглощения, характерные для силикатных и боратных структур (1000 и 1300 см^{-1}). После термообработки при 700°C на ИК-спектре фритты с никелем в соотношении 1:1 (рис. 3, в) интенсивность упомянутых полос возрастает, а полуширина их убывает, что свидетельствует о перераспределении структурных единиц в боратной и силикатной составляющих. При 950 см^{-1} появляется плечо, что указывает на разрыв связей в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ и появление немостиковых связей. Эти процессы могут свидетельствовать о возникновении микронеоднородностей структуры.

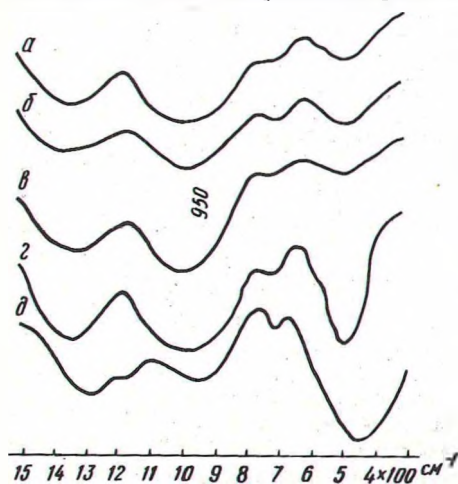


Рис. 3. ИК-спектры: а — стекловидная фритта; б — фритта с 20 в.ч. никеля (после термообработки 540°C); в — масса с соотношением фритты и никеля 1:1 (после термообработки при 700°C); г — фритта с 20 в.ч. окиси никеля (механическая смесь); д — масса с соотношением фритты и никеля 1:2 (после термообработки при 700°C).

Рассмотрение рентгенограммы фритты с никелем в соотношении 1:2 при комнатной температуре и при 580 и 700°C (рис. 2, з, и, к) показывает, что интенсивность пиков, относя-

щихся к никелю, с ростом температуры убывает. При 580°C появляются и при 700°C резко увеличиваются пики NiO (2θ равен $36^{\circ}54'$, $42^{\circ}52'$, $62^{\circ}22'$), т.е. наблюдаем интенсивный процесс окисления Ni до NiO . На ИК-спектре (рис.3, д) появляются новое плечо при 1200 см^{-1} и интенсивная полоса в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$.

Кривые рентгенофазового анализа механической смеси стекловидной фритты с 20 в.ч. окиси никеля при комнатной температуре и после термообработки при 700°C (рис. 2,е,ж), а также результаты рентгенофазового анализа фритты с никелем в соотношении 1:2 при 580 и 700°C (рис. 2, и,к) вместе с ИК-спектрами этих же объектов (рис. 2,г,д) позволяют сделать заключение о том, что при введении в массу значительного количества никеля не вся образовавшаяся в результате его интенсивного окисления NiO вступает в реакцию стеклообразования. Полоса поглощения в области $500\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (рис. 3,д) несколько сместилась, возросла по интенсивности и уширилась по сравнению с ИК-спектром механической смеси фритты с NiO (рис. 3, г), что свидетельствует о частичном взаимодействии NiO с расплавом. Появление полосы при 1200 см^{-1} (рис. 3,д) подтверждает наличие изменений в боратных структурах.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. При формировании покрытия с малым количеством никеля (не более 20 в.ч. на 100 в.ч. фритты) имеет место хорошая обволакиваемость токопроводящих частиц стеклообразным расплавом и частичное их окисление с последующим растворением в расплаве с образованием силикатов и других соединений никеля. Электропроводность полученного покрытия осуществляется за счет частиц мелкодисперсного никеля и стекловидной составляющей, обогащенной соединениями никеля и приобретающей полупроводимость. В процессе пропускания тока наиболее слабыми местами структуры являются промежутки между частицами никеля, обладающие значительно меньшей проводимостью, в которых и получают пробои.

При соотношении фритты и никеля 1:1 частицы никеля более тесно контактируют друг с другом и образуют непрерывную пространственную сетку. Однако каждая частица никеля обволакивается тонкой пленкой силикатного расплава, обогащенного соединениями никеля, что до некоторой степени препятствует окислению Ni до NiO , которая, как известно, обладает изоляционными свойствами [16]. Таким образом, в

данном случае создаются оптимальные условия для формирования покрытия со стабильной электропроводностью.

При увеличении содержания никеля до 150 в.ч. на 100в.ч. фритты стеклообразного расплава оказывается недостаточно для обволакивания частиц никеля и поэтому интенсивно идет процесс его окисления, который усиливается при дальнейшей эксплуатации покрытия. Нарушается контактирование частиц, что приводит к нарушению стабильности электропроводности.

Исходя из полученных экспериментальных результатов при разработке покрытия, за оптимальное принято соотношение фритты и никеля 1:1. С целью повышения однородности покрытия в состав массы вводится 1% Cr_2O_3 . Температура формирования покрытия составляет 750–780°C. Покрытие формируется в нейтральной среде, имеет гладкую однородную структуру, электропроводность его составляет 0,2–0,8 Ом⁻¹ [17]. Покрытие может быть использовано в нагревательных устройствах при малых напряжениях и больших плотностях тока.

Л и т е р а т у р а

1. Powell Donald George, Dorrei David Trevor (Пат.Великобритании №1213621. 2. Пат.Великобритании №1026627. 3. Wirtz Jerald P., King Robert, M. Пат. США №3592781. 4. Binns D. V. Trans. and J. Brit. Cer. Soc., 1971, 70, 253–263. 5. Крыжановский Б.И., Круглов Б.М. Авторск. свид. СССР №323382. – Бюл. изобр., 1972. №1. 6. Пат. ФРГ №1640524. 7. Пат. ФРГ №1944584. 8. Данильченко Е.П. и др. Авторск. свид. СССР №178260. – Бюл. изобр. 1966, №2. 9. Eugene Sullivan Philip. Пат.США №3551304. 10. Воробьева О.В., Виноградова В.В. – Стекло и керамика, 1963, №8, с.13–15. 11. Tarhoppе Milton S. Snyder Thomas P. Пат.США №3721594. 12. Ходский Л.Г., Гласова М.П. Авторск. свид. СССР №514783. – Бюл. изобр., 1976, №19. 13. Пат. США №3640764. 14. Ходский Л.Г., Орлова В.М., Тягниридно С.И. Авторск. свид. СССР №374244. – Бюл. изобр. 1973, №15. 15. Варгин В.В. Эмалирование металлических изделий. Л., 1972, с. 448. 16. Краткая химическая энциклопедия. М., 1964, с.466. 17. Ходский Л.Г., Ржевуская Г.Л., Серебряникова Г.Г., Кофман А.Е. и др. Авторск. свид. СССР №462808. – Бюл. изобр., 1975. № 9.