

Д.А. ГЕОДАКЯН, С.В. СТЕПАНЯН, К.Д. ГЕОДАКЯН

ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ОБЪЕМНЫХ РЕЗИСТОРОВ НА ОСНОВЕ
СТЕКЛОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЙ

Исследованы возможность получения высокотехнологичных объемных резисторов высокого класса, а также способы получения этих резисторов методами перемешивания компонентов в расплаве. Установлено, что методом горячего прессования получают высококачественные образцы, температурный коэффициент электрического сопротивления которых в несколько раз ниже соответствующего металла.

Ключевые слова: стекло, металл, композиция, резистор.

Стеклометаллические композиции используются, главным образом, для получения электропроводящих или резистивных элементов пленочного типа, применяемых в электронной технике. В научной литературе, особенно в патентной, существует много работ, посвященных составам и свойствам этих материалов. Не останавливаясь на них, отметим, что авторы работ используют стекла и электропроводящие материалы самых различных составов и свойств. Стеклофаза в основном рассматривается ими в качестве инертной среды, выполняющей роль связки и разбавителя электропроводящей фазы. Соответственно, в литературе вопросам однородности и микроструктуры полученных материалов не уделено особого внимания. В тех же работах, где эти вопросы в той или иной степени освещены, отсутствуют сведения об электрических свойствах композиций ввиду их предназначенности в качестве конструкционных материалов [1-4].

Еще в 70-е годы нами было установлено, что в высокооднородных керамических композициях, состоящих из компонентов с резко отличающейся электрической проводимостью, перенос электричества осуществляется как по цепочкам непосредственно контактирующих между собой частиц высокопроводящего компонента, так и по низкопроводящей фазе, покрывающей эти частицы тонкими пленками [5-8].

Стеклометаллическая композиция – идеальный объект для осуществления указанного механизма переноса электричества. Она состоит из высокоэлектропроводящей металлической фазы в виде тонкодисперсного порошка и стеклообразного диэлектрика, способного при синтезе композиций расплавляться, покрывая каждую частицу металла пленкой, толщина которой легко может быть регулирована изменением концентрации или дисперсности металлической составляющей. К тому же стекла и металлы обладают противоположными по знаку термическими коэффициентами электрического сопротивления (ТКС), что открывает возможность регулирования ТКС композиции.

Участие стеклофазы в переносе электричества, помимо теоретического, имеет и практическое значение. В частности, реализуя его, можно на основе сравнительно дешевых исходных материалов синтезировать композиции с требуемыми значениями электрического сопротивления и ТКС для замены сравнительно низкотехнологичных и дорогих линейных

резисторов проволочного типа. Однако в результате химического взаимодействия компонентов или окисления неблагородных металлических составляющих кислородом воздуха в процессе синтеза могут образоваться побочные фазы, также влияющие на электрические свойства материалов. Поэтому при синтезе таких композиций вопросы фазового состава и микроструктуры полученных материалов должны быть в центре внимания исследователей. Соответственно, в качестве первого этапа работ по определению возможности получения объемных резисторов высокого класса на основе дешевых стеклометаллических композиций нами было исследовано (методом дериватографии) окисление тонкодисперсных порошков металлов кислородом воздуха и взаимодействие этих же порошков со стеклами различного состава [9].

Были исследованы:

- алюминиевая пудра марки ПАП-1 по ГОСТ 5494-95 (остаток на сите 008 < 1%);
- бронзовая пудра марки БПО по ТУ 48-21-5-72 (остаток на сите 010 < 0,5%);
- никелевый порошок марки ПНК 2К9 по ГОСТ 9722-79 (размеры частиц 71...100 мкм);
- железо-хромо-никелевый порошок производства НИИ Хим. маш. (г. Москва, размеры частиц 200...300 мкм);
- свинцовое стекло состава (мас.%): 71,5 PbO; 15,6 B₂O₃; 11,0 SiO₂; 1,9 Al₂O₃; T_{HD}=430 °C;
- фосфатное стекло состава: 47 P₂O₅; 18 ZnO; 10 B₂O₃; 10 CdO; 5 Na₂O; 5 K₂O; 4 TiO₂; 1 CaO; T_{HD} = 490 °C;
- силикатное (оконное) стекло состава: 72,0 SiO₂; 15,0 Na₂O; 7,6 CaO; 3,5 MgO; 1,4 Al₂O₃; 0,4 SO₃; 0,1 Fe₂O₃; T_{HD} = 570 °C.

Полученные результаты представлены в табл. 1, 2.

Таблица 1

Окисление металлов на воздухе (в смесях с Al₂O₃)

Металл	I стадия окисления			II стадия окисления	
	Начало, °C	Максимум, °C	Прирост массы, %	Максимум, °C	Прирост массы, %
Al	340	586	1,8	-	-
Бронза	130	240	0,56	480	1,6
Ni	420	465	0,45	700	1,7
Fe-Cr-Ni	580	900	0,63	-	-

Таблица 2

Поведение металлов при нагревании в смесях со стеклами

Металл	Начало окисления в различных стеклах, °C			Начало взаимодействия с различными стеклами, °C		
	Свинцовое	Фосфатное	Силикат- ное	Свинцовое	Фосфатное	Силикатное
Al	320	440	430	350	635	430
Бронза	165	180	180	500	550	500
Ni	420	420	320	620	540	730
Fe-Cr-Ni	580	830	850	580	830	850

Возможность синтеза стеклометаллических композиций, пригодных для получения объемных резисторов, в настоящей работе исследовалась следующими способами:

- перемешивание компонентов в расплаве стекла с последующей выработкой пресс-изделий по стекольной технологии;
- сухое или мокрое перемешивание компонентов в шаровой или планетарной мельнице с последующей холодной прессовкой и обжигом штабиков в инертной или воздушной атмосферах;
- перемешивание компонентов по второму способу с последующей горячей экструзией штабиков;
- перемешивание компонентов по этому же способу с последующей горячей прессовкой штабиков.

В качестве исходных компонентов для синтеза композиций были использованы те же металлы и стекла, что и в [9]. При этом стекла были предварительно измельчены в фарфоровой шаровой мельнице до средних размеров частиц ~ 10 мкм.

Для перемешивания расплава стекла необходимо, чтобы вязкость не превышала 100 пуаз. Такой вязкостью использованное нами свинцовое стекло обладает при температурах порядка 700 °C, фосфатное стекло – 1000 °C, силикатное стекло – 1200...1300 °C. Поэтому получение композиционных материалов первым способом на основе фосфатного и силикатного стекол не представлялось возможным из-за опасности химического взаимодействия, окисления или плавления металлов. Исходя из этого, опыты проводились только на расплавах свинцового стекла. Было установлено, что получить однородное распределение металлических порошков в расплаве стекла практически невозможно из-за спекания или частичного плавления порошков с образованием обособленных участков чисто металлических и стеклянных фаз. При этом были опробованы различные концентрации (5...40 мас.%) порошков алюминия, бронзы, никеля и сплава Fe-Cr-Ni. Электрическое сопротивление полученных материалов находилось в пределах $10^5 \dots 10^8$ Ом.

Смеси порошков для синтеза композиций по остальным способам готовились методом сухого или мокрого (спирт) перемешивания компонентов в шаровой (фарфор, 24 ч) или планетарной (халцедон, 6 ч) мельницах. Степень дополнительного измельчения исходных компонентов в процессе приготовления смесей не контролировалась. После мокрого перемешивания компонентов смеси высушивались при температуре 150 °C до полного удаления спирта (2 ч).

Для получения стеклометаллических композиций методом холодной прессовки с последующим обжигом приготовленные вышеописанным способом однородные смеси компонентов увлажняли (5...6 %) водой или насыщенным водным раствором поливинилового спирта, прессовали (100 МПа) в штабики (50 x 10 x 10 мм) и обжигали (аргон или воздух, 30 мин) при температурах, обеспечивающих максимальную плотность образцов. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Было установлено также, что образцы, содержащие бронзу выше 530 °С, вспучиваются, а образцы, содержащие Al, не растекаются даже при 980 °С. Композиции на основе свинцового стекла, содержащие Ni и сплав Fe-Cr-Ni, наоборот, растекались уже при температуре ~ 480 °С. Все образцы, включая содержащие Ni и сплав Fe-Cr-Ni, оказались диэлектриками ($R > 10^5$ Ом), что обусловлено химическим взаимодействием тонкодисперсных порошков металлов со стеклами в процессе сравнительно продолжительного обжига, недостаточной концентрацией металлов или высокой пористостью образцов.

Таблица 3

Основные свойства образцов, полученных методом
холодного прессования и обжига в аргоне

Металл, 10 мас. %	Оптимальная т-ра обжига для различных стекол, °С			Объемная масса образцов для различных стекол, г/см ³			Пористость образцов для различных стекол, %		
	Свин- цовое	Фос- фатное	Сили- катное	Свин- цовое	Фос- фатное	Сили- катное	Свин- цовое	Фос- фатное	Сили- кат- ное
Al	545	530	880	3,68	2,37	2,23	33	12	8
Бронза	485	-"	-"	4,63	2,79	2,44	24	16	20
Ni	480	-"	630	5,41	2,83	2,43	12	15	19
Fe-Cr-Ni	480	-"	-"	5,31	2,31	2,31	12	9	21

Для уточнения причины отсутствия проводимости образцов выполняли дополнительную серию экспериментов с силикатным стеклом, содержащим медный порошок с размерами частиц 50...100 мкм. Выяснилось, что композиции, содержащие 1...15 мас. % стекла и 85...99 % меди, после обжига в атмосфере аргона при 700 °С (30 мин) обладают почти металлической проводимостью ($R < 10^{-2}$ Ом). При концентрациях стекла выше 25 % образцы вспучиваются, но вплоть до 70 % остаются хорошими проводниками ($R = 10^{-2} \dots 10^3$ Ом). При концентрациях меди ниже 30 % (28...5 %) сопротивления образцов превышали 10^5 Ом.

Полученные результаты показывают, что причиной отсутствия проводимости в случае образцов с высокодисперсными порошками металлов является химическое взаимодействие компонентов в условиях достаточно длительных выдержек при высоких температурах в процессе обжига, а в случае с низкодисперсными порошками – недостаточная высокая концентрация металлов. В любом случае при формовании образцов по способу холодного прессования и обжига, вряд ли можно будет добиться образования вокруг частиц металла стеклопленки толщиной, достаточной для участия в электропередаче. Следовательно, по этому способу трудно будет контролировать и, тем более, регулировать

значение ТКС композиции, необходимой для получения объемных резисторов высокого класса. В атмосфере воздуха получение высококачественных резисторов еще больше затрудняется из-за опасности окисления металлов.

Способ горячей экструзии проверялся на композициях свинцового стекла с 5 и 10 мас.% алюминиевой пудры. Опыты проводились на экструдере объемом около 100 см³, внутренним диаметром 30 и выходным отверстием 13 мм.

Использовали следующие приемы работы:

- непосредственное экструдирование порошка при температурах 400...450 °С;
- экструдирование при температурах 400...450 °С штабиков ($d = 30$, $h = 60$ мм), полученных методом холодного, сухого прессования ($P = 100$ МПа);
- экструдирование при 400...450 °С штабиков ($d = 30$, $h = 60$ мм), полученных методом прессования и обжига (30 мин) при температуре 420 °С.

Было установлено, что, независимо от способа экструзии, образцы, полученные при температуре ~ 420 °С, имели гладкую поверхность, были практически беспористыми, однако под действием внутренних напряжений после выхода из экструдера искривлялись и при резком охлаждении разрушались.

Электрические сопротивления обломков образцов, содержащих 10 мас. % Al, были в пределах 0,1...1,0 Ом, 5 мас. % Al – выше 10⁵ Ом. На основе вышеизложенного был сделан вывод о том, что методом горячей экструзии можно получить объемные резисторы, однако требуется строгое соблюдение технологических режимов, в частности температуры и продолжительности, не только процесса экструзии, но и последующего отжига штабиков.

Устройство, использованное нами для проверки способа получения композиций методом горячего прессования, давало максимальную температуру порядка 450 °С. Поэтому вынуждены были работать только на наиболее легкоплавком, свинцовом стекле. В качестве металла в композициях была использована алюминиевая пудра как более доступная, мелкодисперсная и, по сравнению с бронзой, устойчивая на воздухе.

Перемешивание предварительно тонко измельченного стекла (меньше 10 мкм) с алюминиевой пудрой осуществляли сухим способом в фарфоровой шаровой мельнице (3 ч). Концентрацию алюминия варьировали в пределах 4...10 мас. %. В этом интервале концентраций, согласно предварительным экспериментам, ожидалось образование наиболее интересных по электрическим свойствам композиций.

Готовые смеси загружали в предварительно нагретую до 420 °С стальную пресс-форму, ожидали 2...3 мин для выравнивания температуры порошка с температурой формы и медленно (в течение минуты) повышали давление до 100 МПа, выдерживали 1 мин и также медленно отпускали. После извлечения из формы образцы подвергались отжигу. По внешнему виду они оказались совершенно однородными, имели блестящую, почти полированную поверхность, высокую механическую прочность и легко подвергались механической обработке (резка, шлифовка, полировка).

Для определения воспроизводимости свойств по длине образцов из штабиков размерами 50 x 10 x 10 мм были вырезаны образцы длиной 10 мм и определены их объемные массы, пористость и удельные объемные сопротивления. Полученные результаты суммированы в табл. 4.

На основе полученных результатов можно констатировать, что для синтеза высококачественных резистивных материалов методом горячего прессования, помимо

фазовой однородности исходных смесей, необходимо соблюдать также термическую однородность в процессе формования. Последнее условие в наших экспериментах не было соблюдено из-за несовершенной конструкции использованного нами устройства горячего прессования (нагреваемая стальная плита, на которую ставилась пресс-форма, закрытая для теплоизоляции асбестовой тканью). Именно этим и объясняется разброс между значениями свойств не только среди различных образцов, но и образцов, вырезанных из одного и того же штабика.

Таблица 4

Свойства образцов, полученных методом горячего
прессования (воздух, 420 °С)

Содержа- ние Al в компози- циях со свинцо- вым стеклом, мас. %	Объемная масса, г/см ³		Пористость, %		Уд. объемное эл. сопротивление, Ом·см	
	Среднее по 4 образцам из штабика 1	Среднее по 4 образцам из штабика 2	Среднее по 4 образцам из штабика 1	Среднее по 4 образцам из штабика 2	Среднее по 4 образцам из штабика 1	Среднее по 4 образцам из штабика 2
4	5,41 ± 0,01	5,31 ± 0,13	5,2 ± 0,2	7,8 ± 2,6	5100 ± 50	5225 ± 44
5	4,94 ± 0,14	5,35 ± 0,03	13,0 ± 2,5	5,8 ± 0,6	5100 ± 50	5070 ± 40
6	4,68 ± 0,13	5,19 ± 0,16	17,2 ± 1,8	8,2 ± 2,8	2370 ± 250	1240 ± 430
7	4,44 ± 0,07	5,18 ± 0,01	21,0 ± 1,3	7,7 ± 0,1	247 ± 65	152 ± 22
8	4,87 ± 0,07	4,93 ± 0,04	13,6 ± 0,4	11,8 ± 0,7	50 ± 15	30 ± 6
9	4,91 ± 0,03	4,47 ± 0,02	11,8 ± 0,5	19,6 ± 0,3	6,6 ± 2,4	2,5 ± 0,3
10	4,74 ± 0,01	4,73 ± 0,07	14,2 ± 0,2	14,5 ± 1,2	0,33 ± 0,11	0,17 ± 0,04

Образцы, полученные методом горячего прессования на основе свинцового стекла и алюминиевой пудры, испытывались также при различных значениях силы тока (для оценки максимальной мощности рассеивания) и различных температурах (для определения значения ТКС). Результаты этих испытаний приведены в табл. 5.

Таблица 5

Электрические сопротивления при различных силах тока и ТКС
алюминийсодержащих композиций на основе свинцового стекла

Содержа- ние Al, мас. %	Эл. сопротивление, Ом, при различных значениях силы тока, мА				ТКС, К ⁻¹ , в интервале –60...155 °С
	2	32	350	1200	
7	215,0 ± 1,8	215,5 ± 2,8	235,1 ± 3,4	--	+ 1,6 · 10 ⁻³
8	50,6 ± 4,0	50,1 ± 4,0	49,4 ± 0,1	51,3 ± 0,4	+ 2 · 10 ⁻³
9	3,18 ± 0,16	3,22 ± 0,02	3,24 ± 0,18	4,40 ± 1,06	+ 1,5 · 10 ⁻³
10	0,25 ± 0,02	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,02	0,29 ± 0,02	+ 2 · 10 ⁻³

Как следует из табл. 5, сопротивления образцов в пределах 2...1200 мА достаточно стабильны. Это гарантирует получение резисторов с высокими рассеивающими мощностями. ТКС образцов несколько выше требований ГОСТ 6513-75, установленного для

линейных резисторов (не более $5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$), однако ниже ТКС металлического алюминия ($4,5 \cdot 10^{-3}$ [10]).

Таким образом, соответствующим выбором состава, размеров частиц исходных компонентов, а также условий перемешивания и синтеза стеклометаллических композиций можно добиться участия стеклофазы, наряду с металлической, в переносе электричества и, тем самым, регулировать значения электрического сопротивления и ТКС композиции в достаточно широких пределах. На основе таких композиций методами горячей экструзии или горячего прессования, при соблюдении определенных условий, можно получить высокотехнологичные и сравнительно дешевые объемные резисторы взамен линейных проволочных.

В окончательных рекомендациях по созданию новых материалов для линейных объемных резисторов можно останавливаться на легкоплавких стеклах с температурой размягчения порядка 400°C в качестве матрицы и на тонкодисперсных (до 10 мкм), металлических порошках с температурой окисления не ниже 500°C в качестве наполнителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Wenzel W., Cudenau H. W., Mey P.** Fachber Hutfen Prax Metallweiterverarb.- -1976.- V. 14, N2. - P. 107-115
2. **Bergmann H.W., etc.** Z. Metalik. -1979.- V. 70, N12. - P. 802.
3. **Muller G.** Fernwentechn and Mesytechn. -1979. - V. 87, N3. - P. 110-113.
4. **Иванов С. В., Лысенко Е.В., Щорбань Н.И.** Антифракционные и фракционные материалы. – Киев: Наукова думка, 1978. - С. 110-117.
5. **Геодакян Д. А., Костанян К. А., Мкртчян Л. А., Григорян Л. Т., Унанян Л. Г.** Механизм влияния окислов Cu, Mn, Zn, Sb на спекаемость и электропроводность SnO_2 // Тезисы докл. IV Всесоюз. совещ. по высокотемпературной химии силикатов и окислов. - Ленинград, 1974, С. 166-167.
6. **Геодакян Д. А., Григорян Л. Т., Костанян К. А., Мкртчян Л. А.** Физика спекания легированной окиси олова // Стекло и керамика. – 1976.- №12. - С.24-27.
7. **Геодакян Д. А., Алексанян О. А.** Электронно-микроскопическое исследование процесса обжига SnO_2 , легированной окисью меди // Мат. IV Респ. совещ. по неорг. химии.- Ереван, 1978. - С. 91-95.
8. **Геодакян Д. А., Григорян Л. Т., Костанян К. А.** Активированное спекание двуокиси олова // Изв. АН. СССР. Неорг. мат. – 1976. - Т. 12, №2. - С. 350-351.
9. **Геодакян Д. А., Степанян С. В., Сагателян С. Т.** Окисление тонкодисперсных металлов на воздухе и в смесях со стеклами // Вестник строителей Армении. - 2001. - Спец. выпуск 2 (20). - С. 17-19.
10. Справочник химика. – 1963. - Т. 1. - С. 931.

НПП материаловедения.

Материал поступил в редакцию 12.07.2003.

Ջ.Ա. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ, Ս.Վ. ՍՏԵՓԱՆՅԱՆ, Կ.Ջ. ԳԵՈՂԱԿՅԱՆ

**ԱՊԱԿԵՄԵՏԱՂԱԿԱՆ ԲԱՂԱԴՐԱՆՅՈՒԹԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ
ՌԵԶԻՍՏՈՐՆԵՐԻ ՍՏԱՅՄԱՆ ՀՆԱՐԱՎՈՐՈՒԹՅՈՒՆԸ**

Ուսումնասիրված է բարձր տեխնոլոգիական և տեխնիկական հասկություններով
օժտված ծավալային էլեկտրադիմադրողական տարրերի տարբեր եղանակներով
ստացման հնարավորությունը: Պարզված է, որ տաք մամլմամբ կարելի է ստանալ
էլեկտրադիմադրողական տարրեր, որոնց էլեկտրական դիմադրության
ջերմաստիճանային գործակիցը մի քանի անգամ փոքր է համապատասխան մետաղական
բաղադրամասի գործակիցից:

J.A. GEODAKYAN, S.W. STEPANYAN, K.J. GEODAKYAN

**THE POSSIBILITY OF GENERATING VOLUMETRIC RESISTORS
BASED ON GLASS-METALLIC COMPOSITIONS**

A possibility of generating high technology, high-class volumetric resistors, as well
as ways of generating such resistors by methods of mixing components in a fusion have
been researched. It is found out that high quality samples having a temperature
coefficient of electric resistance several times lower than that of a corresponding metal can
be generated by a hot pressing method.