

ПОЛУЧЕНИЕ И ПАРАМЕТРЫ НОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ НАГРЕВАТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ И МЕСТНОГО СЫРЬЯ

**Потоцкий И. В., Проневич И. И., Мельниченко И. М.,
Подденежный Е. Н., Бойко А. А.**

1. Введение

Для создания нагревательных элементов перспективными являются керамические материалы с гетерогенной структурой, проводящая фаза которых равномерно распределена в диэлектрической матрице. Известны резистивные пленки, полученные из композиционных паст, и объемные композиционные материалы, для изготовления которых в качестве проводящей компоненты используют различные разновидности технического углерода, мелкодисперсные порошки металлов, карбид кремния. В качестве диэлектрической фазы обычно применяют полимерные или фосфатные связующие, свинцовоборосиликатные и силикатные стекла, каолин и др. Известные резистивные керамические материалы обладают рядом недостатков. Это связано с их значительной стоимостью, низкой рабочей температурой, повышенными требованиями к технологии изготовления.

Новые перспективы открывает использование в качестве проводящего вещества монокристаллического кремния, обладающего высокой теплопроводностью, устойчивостью к окислению на воздухе до 500°C, а также возможностью регулирования электросопротивления посредством введения примесей. Известны технические решения нагревательных элементов, в которых порошкообразный кремний используется в качестве токопроводящей фазы в термостабильной диэлектрической матрице из нитрида алюминия или нитрида кремния, или поликристаллический кремний осаждается в виде толстой пленки на подложку из нитрида алюминия, или в качестве нагревательного элемента служит

пластина из легированного различными примесями кремния. Однако большинство композиционных нагревателей имеют сравнительно невысокую рабочую температуру (150—200°С), а некоторые компоненты для их изготовления являются дорогостоящими материалами. В связи с этим представляет интерес получение дешевого композиционного резистивного материала с большей рабочей температурой.

Новые возможности открывает использование в качестве сырья промышленных отходов предприятий республики (Гомельского химзавода, Пинского з-да “Камертон“, и др.) и местного сырья. При этом решаются проблемы ресурсосбережения и снижения экологической нагрузки на окружающую среду. Сочетание дешевизны, долговечности, экономичности с доступностью сырья (отсутствие дефицитных металлов и сплавов) позволяет надеяться на приоритетное внимание к этому направлению.

Одним из путей использования отходов монокристаллов кремния (шлам, бой пластин) является применение их в качестве резистивного компонента для керамических токопроводящих материалов.

На основе лабораторных исследований нами разработаны методики изготовления объемных керамических резистивных материалов и толстых пленок из композиционных паст, позволяющие использовать отходы производства любых марок кремния полупроводникового качества, легированного различными примесями, с удельным сопротивлением от сотых долей до десятков Ом·см, в частности отходы Пинского з-да “Камертон“.

2. Технология изготовления объемных и толстопленочных керамических нагревательных элементов

Технологическая цепочка операций по изготовлению объемных резистивных материалов представлена схемой на рис. 1.

В качестве компонентов стеклосвязующего использовали оксид кремния SiO_2 – основной компонент технического кремнегеля (отходы Гомельского химзавода), буру ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ГОСТ 4199-76), служащую минерализатором при спекании, окись алюминия Al_2O_3 марки КО (Ще 0.027.000 ТУ), которая способствовала улучшению спекания, увеличению механической прочности, снижению пористости. Для приготовления шихты буру предварительно обезвоживали при температуре 350°С, кремний измельчали в фарфоровой шаровой мельнице. Макси-

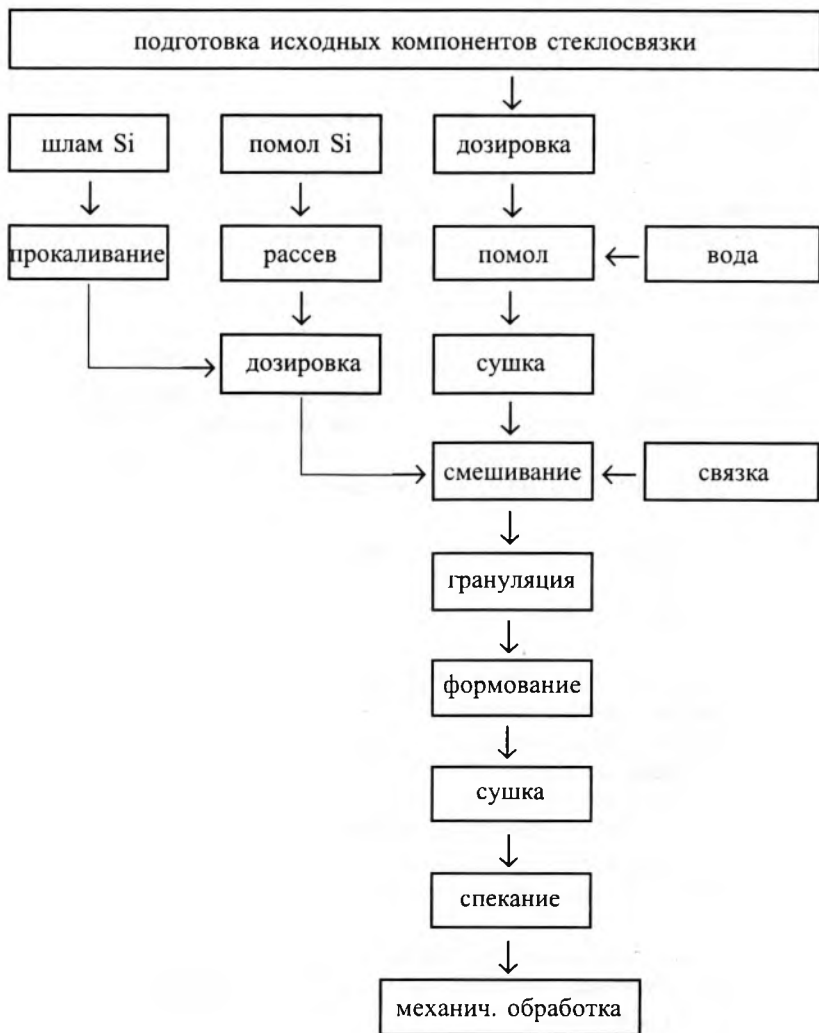


Рис. 1. Технологическая схема изготовления керамического токопроводящего материала на основе кремния.

мальный размер частиц кремния не превышал 100 мкм. Композиционный материал синтезировали по керамической технологии. Исходную стеклообразующую шихту приготавливали смешиванием в фарфоровой шаровой мельнице следующих компонентов, мас. %: SiO_2 —63,6, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —18,2, Al_2O_3 —18,2. К полученной шихте добавляли от 30 до 60 мас. % порошка кремния фракций менее 50 мкм или 30—50 мкм. Дисперсность порошка изменялась в зависимости от времени помола. Нижняя граница концентрации кремния является близкой к пороговой, ниже которой система становится непроводящей. Введение в матрицу более 60 мас. % кремния вызывает трудности при спекании материала. Образцы формовали методом полусухого прессования в виде брусков размерами 6.5x1.5x0.5 см при удельном давлении 30 МПа. В качестве связующего применяли 5-% раствор поливинилового спирта (ПВС).

Спрессованные изделия подсушивали, затем подвергали термообработке в муфельной печи на воздухе по следующему режиму.

1. Произвольный подъем температуры до 100°C, выдержка 30 мин.
2. Произвольный подъем температуры до 400°C, выдержка 60 мин.
3. Подъем до температуры 1100—1250°C со скоростью 5—25°C/мин.
4. Выдержка при максимальной температуре 30—120 мин.
5. Инерционное охлаждение.

При термообработке образуется композиция из силикатной стекло-матрицы с распределенными в ней частицами Si и Al_2O_3 . Прочность материала на изгиб составляла 60—80 МПа.

Методика приготовления пленочных нагревательных элементов включает в себя следующие основные операции.

1. Изготовление керамической подложки и ее механическая обработка.
2. Приготовление водного раствора резистивного покрытия.
3. Нанесение покрытия на подложку (например, методом окунания).
4. Сушка образцов.
5. Спекание образцов в воздушной атмосфере муфельной печи.
6. Обработка поверхностей под металлизацию.
7. Металлизация и припаивание выводов к металлизированным площадкам.

Пленочные нагревательные элементы имеют максимально эффек-

тивную теплоотдачу, конструктивно могут быть любой формы (пластины, трубки, плитки). В качестве подложек используется алюмосиликатная керамика. Одним из вариантов подложки может быть следующий: 70 мас. % боя керамических изделий (например, керамических плиток) и 30 мас. % оконного стекла. Технологическая цепочка изготовления подложки аналогична схеме, приведенной на рис. 1. Приведенный состав подложки лишь один из многообразия возможных вариантов алюмосиликатных подложек (таких, например, как Al_2O_3 —порошок боя химстойкого стекла, Al_2O_3 – порошок гранита – порошок боя химстойкого стекла). Возможно также использование частей керамических плиток для облицовки стен и полов.

На поверхность подложки наносится тонкий слой водного раствора резистивного покрытия состава $Si - Al_2O_3 - SiO_2$ в соотношении компонентов 3:1:1. С целью повышения равномерности наносимого слоя эта операция может проводиться несколько раз, после просушивания предыдущего слоя. Для повышения адгезии слоя к подложке может применяться 5-% раствор ПВС, а также глицерин. Сушку образцов проводили по следующему режиму: $20^{\circ}C - 3$ часа; $100^{\circ}C - 1$ час; $150^{\circ}C - 0,5$ часа; $250^{\circ}C - 0,5$ часа. Это позволяет проводить дальнейший подъем температуры до температуры спекания покрытия со скоростью $20-25^{\circ}C/мин.$, не допуская коробления покрытия.

3. Электрофизические свойства керамических нагревательных элементов

Проведенные нами исследования электрофизических свойств образцов включали исследование зависимости удельного сопротивления от марки кремния, дисперсности порошка кремния, технологических режимов обработки (температуры и времени спекания), а также концентрационные зависимости удельного сопротивления и температурного коэффициента сопротивления.

Исходный кремний с широким спектром удельных сопротивлений не является стандартным материалом, однако несмотря на это, значения удельных сопротивлений для композитов, термообработанных при $1200^{\circ}C$, имели разброс порядка 20%. Все получаемые образцы имели дырочную проводимость, о чем судили по знаку термо-ЭДС. Отсутствие корреляции электросопротивления образцов с электросопротивлением исходного кремния является следствием сильного легирования

кремния бором, происходящего в процессе высокотемпературной обработки. Концентрация кремния 33 мас. % является близкой к порогу протекания в данной системе, поэтому разброс значений электросопротивлений вблизи ее достигает 100%.

Результаты исследования влияния дисперсности токопроводящей фазы на удельное сопротивление композиций (ρ), спеченных при различных температурах, представлены в табл. 1.

Как видно из таблицы, электросопротивление композиций с по-

№	Остаток Si на сите 50 мкм, мас. %	Фракция Si, мкм	T спекания, °C	t спекания, час.	ρ , Ом·см
1	50				1,0
2	40	20--50	1120	0,5	1,3
3	10				5,5
4	60				1,1
5	55	50--100	1120	0,5	1,4
6	45				1,6
7	20				1,8
8	50				0,07
9	40	20--50	1200	1,5	0,09
10	10				0,40
11	60				0,25
12	55	50--100	1200	1	0,23
13	45				0,24
14	20				0,23
15	50	20--80			5,8
16	50	50--80	1100	0,5	5,3
17	50	80--100			4,9
18	40	20--80			0,06
19	40	50--80	1250	1,5	0,15
20	40	80--100			0,15

Табл. 1. Влияние дисперсности кремния на воспроизводимость удельного сопротивления композиции кремний -- стекло. Массовое соотношение токопроводящей фазы и стекла во всех композициях -- 1:1.

рошком кремния фракции 20—50 мкм, термообработанных как при 1120°C, так и при 1220°C, имеют резкую зависимость от степени помола кремния (образцы 1—3, 8—10). В этих композициях увеличе-

ние дисперсности приводит к уменьшению электропроводности. Использование кремния более крупной фракции 50—100 мкм снижает эту зависимость, в особенности композиций, спеченных при более высокой температуре (ср. образцы 4—7 и 11—14). Такие композиции имеют хорошую воспроизводимость свойств и небольшой разброс их значений от образца к образцу. Хорошую воспроизводимость свойств имеют также композиции, содержащие в исходной шихте порошок кремния фракций 50—80 или 50—100 мкм в минимальной концентрации 40 мас. %, а до 20 мас. % кремния можно заменять на кремний со средним размером частиц 3—5 мкм, чтобы получать более высокоомные материалы. С уменьшением размера частиц проводящей фазы электросопротивление композиций, спеченных при температуре 1100°C, возрастает (образцы 15—17). При 1250°C процесс легирования кремния бором, входящим в состав стеклосвязующего, преобладает над процессом окисления, причем более мелкий кремний фракции 20—80 мкм легируется быстрее, и такие образцы имеют очень низкие значения ρ .

В табл. 2 представлены измеренные при комнатной температуре

C _{Si⁺} мас. %	Удельное сопротивление (ρ), Ом · см		
	T _{спекания} = 1120°C, 0,5 ч	T _{спекания} = 1120°C, 0,5 ч+ 1100°C, 28 ч	T _{спекания} = 1220°C, 0,5 ч
33	270	1800	0,18
36	82	330	0,11
39	25	110	0,09
42	12	50	0,07
45	6,5	30	0,05
50	2,2	14	0,03

Табл. 2. Зависимость удельного сопротивления композиций кремний-стекло от концентрации токопроводящей фазы (порошок кремния фракции 20—50 мкм) при различных режимах спекания.

значения удельного сопротивления композиций в зависимости от концентрации порошка кремния фракции 20—50 мкм. Полученные композиционные материалы на основе кремния допускают широкие возможности варьирования электросопротивления посредством изменения температурно-временных режимов обжига. Увеличение времени выдержки при максимальной температуре 1000°C вызывает возрастание удельного сопротивления образца. Это обусловлено окислением крем-

ния кислородом воздуха вследствие малой усадки материала. С другой стороны, процесс легирования кремния бором замедляет рост удельного сопротивления. При температуре 1200°C усадки достигают больших значений (20—27 об. %) и образуется застеклованный снаружи материал, ρ которого сначала резко, а потом более медленно понижается с увеличением времени выдержки в результате легирования кремния. Такая зависимость позволяет легко изменять удельное сопротивление уже термообработанных образцов в ту или иную сторону. Уменьшение доли токопроводящей фазы вызывает значительное увеличение ρ образцов. ТКС композиций составлял $(-4 \pm 1.2) \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ в зависимости от режима спекания.

Время спекания, час	Поверхностное сопротивление (ρ_{\square}), Ом/□		
	температура спекания, °C		
	900	950	1000
0,5	40	75	95
0,75	80	100	130
1	95	125	150
1,5	120	150	175

Табл. 3. Зависимость поверхностного сопротивления пленок от температуры и времени спекания.

Зависимость поверхностного сопротивления пленок (ρ_{\square}) на подложке одного вида от температуры и времени спекания представлена в табл. 3. Спекание пленок происходит при температурах 900—1000°C в воздушной атмосфере муфельной печи в течение 0,5 – 3 часа. Увеличение температуры и времени спекания приводит к повышению однородности электросопротивления резистивного покрытия и возрастанию его значения. Пленочные нагревательные элементы имеют поверхностное сопротивление 0.1—200 Ом/□. При ρ_{\square} 0,1 – 50 Ом/□ ТКС образцов положителен и уменьшается по мере роста ρ_{\square} . При ρ_{\square} более 50 Ом/□ ТКС отрицателен и увеличивается по абсолютной величине с ростом удельного сопротивления.

Полученные нагревательные элементы имели стабильные электросопротивление, температурный коэффициент сопротивления, прочность на изгиб после испытаний в течение 200 часов при температуре 400°C для объемных и 250°C для пленочных нагревательных элементов.