

С. П. ТОЛОЧКО, И. Ф. КОНОНЮК,
А. А. ВЕЧЕР, Л. В. МАХНАЧ, Т. А. ЯРМОЛИК

РЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА НЕКОТОРЫХ КЕРМЕТОВ

Ранее [1, 2] была показана перспективность использования композиционных материалов на основе тугоплавких металлов и окислов для подогревателей катодов, работающих в вакууме. Более актуальным является использование керметов в качестве нагревательных элементов, работающих на воздухе. В [3] предлагается изготавливать нагревательные элементы с рабочей температурой до 600 °С на основе нихрома, окиси алюминия или ZrO_2 , MgO , SiO_2 и другого огнеупорного материала. Широкое исследование материалов системы нихром — окись магния в области удельных сопротивлений 1—10 Ом·см, полученных методом порошковой металлургии и спеканием на воздухе при 1000—1200 °С, показало, однако, что работоспособность таких элементов на воздухе невелика при температурах выше 300 °С [4]. Для образцов с более низкими удельными сопротивлениями рабочие температуры можно повысить до 600 °С [5]. В данной работе приводятся результаты изучения резистивных свойств керметов нихром — окись хрома и окись алюминия; карбид хрома — окись магния; нихром — окись магния, окись лантана.

В качестве исходных материалов использовались реактивные окислы — Al_2O_3 (марки ч. д. а.), Cr_2O_3 (марки ч.), MgO (марки ч.) и в виде периклаза, La_2O_3 (марки ч.), металлический порошок нихрома (марки Х 20 Н 80), карбид хрома. Выбор нихрома и $Cr_{23}C_6$ в качестве проводящей фазы обусловлен относительно высокой устойчивостью этих материалов к окислению кислородом воздуха. Исходный карбид хрома $Cr_{23}C_6$ синтезировали из порошков хрома и сажи путем прокаливании смеси при 1200 °С в течение 2 ч без доступа воздуха. Керметы систем Al_2O_3 — нихром; Cr_2O_3 — нихром; MgO — нихром; La_2O_3 — MgO — нихром; $Cr_{23}C_6$ — MgO готовили методом порошковой металлургии по технологии, описанной в [6]. В отличие от остальных систем спекание керметов карбид хрома — MgO производилось без доступа воздуха в сосуде с гидравлическим затвором при 1200 °С.

Электросопротивление керметов измеряли с помощью одинарно-двойного моста Р-329, а также рассчитывали из закона Ома.

Характер изменения удельного сопротивления от температуры определяли путем снятия вольт-амперных характеристик с одновременным измерением температуры образцов. Образцы помещали на испытательный стенд и разогревали до определенных температур за счет прохождения переменного электрического тока с частотой 50 Гц.

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлены результаты измерения электросопротивления при комнатной температуре в зависимости от концентрации металлической фазы в керметах Al_2O_3 — нихром, Cr_2O_3 — нихром. В этих системах так же, как и в системе MgO — нихром [6] и в других металлокерамических системах [2, 7], происходит резкое уменьшение сопротивления в некотором диапазоне критической концентрации металла (в пределах 70% содержания нихрома). Очевидно, что именно при этих концентрациях в образцах образуются проводящие цепочки из зерен металла на всю длину образца. Последнее зависит и от размера зерен исходных порошков [6]. Для реактивных MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 характерна низкая дисперсность порошков (< 100 мкм), и получение образцов с сравнительно низкими удельными сопротивлениями (0,1—10 Ом·см) приходится на область высоких концентраций металлической фазы.

Воспроизводимость величин электросопротивления от образца к образцу выше у материалов с низкой электропроводностью. Например, для керметов системы MgO — нихром с удельными сопротивлениями

Зависимость удельного электросопротивления керметов Al_2O_3 — нихром и Cr_2O_3 — нихром от концентрации металлической фазы

Нихром, вес %	55	60	65	69	70	72	75	78	80
Al_2O_3 — нихром; ρ , Ом·см	$\geq 10^6$	10^6	$5 \cdot 10^4$		0,6		0,2		0,01
Cr_2O_3 — нихром; ρ , Ом·см			$> 10^6$	10^6		10	2		0,6

1—5 Ом·см максимальное отклонение от среднего значения в сериях составляет около 25%; при высоких удельных сопротивлениях разброс значений может составлять несколько порядков. Объясняется это тем, что электросопротивление кермета является величиной статистической, зависящей от большого количества факторов, и, следовательно, вероятность образования определенного числа проводящих цепочек уменьшается с увеличением концентрации разбавляющей фазы.

Посредством методов гальванического осаждения меди, микроскопии и петрографического анализа обнаруживается, что в исследуемых керметах при удельных сопротивлениях 0,01—10 Ом·см сосуществуют цепочечная структура и островковые изолированные области металлической фазы. В образцах системы Al_2O_3 — нихром после спекания выявляется много микротрещин. Керметы Cr_2O_3 — нихром отличались высокой пористостью. Образование микротрещин и пор, по-видимому, в первую очередь, связано со значительной разницей в величинах коэффициентов термического расширения компонентов кермета (в интервале температур от комнатной до 800 °С КТР никеля составляет $(12-18) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$, а Al_2O_3 — $(6-9) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$. Керметы системы MgO — нихром (КТР MgO — $(13-14) \cdot 10^{-6}$ град $^{-1}$) отличались прочностью и сравнительно высокой плотностью (увеличение плотности при спекании составило 0,2 г/см 3 ; плотность ~ 4 г/см 3).

Характеристики температурной зависимости удельного сопротивления исследованных структур представлены на рис. 1 (кривые 1, 2). Изменения электросопротивления со временем выдержки образцов под токовой нагрузкой приведены в табл. 2.

Как видно из представленных результатов, системы Al_2O_3 — нихром, Cr_2O_3 — нихром, в интервале удельных сопротивлений 0,01—1 Ом·см обладают отрицательными температурными коэффициентами сопротивления. Характерно заметное увеличение электросопротивления со временем выдержки под определенными напряжениями с уменьшением температуры нагрева образцов.

Следует отметить, что при достижении некоторых напряжений (в зависимости от начального удельного сопротивления) образцы могут быстро накаляться до высоких температур (1000 °С и выше) с лавинообразным нарастанием тока. После остывания у образцов значительно возрастает электросопротивление. При прохождении электрического тока образцы разогревались неравномерно с визуально наблюдаемыми пятнами и точками перегрева.

На наш взгляд, в керметах Al_2O_3 — нихром и Cr_2O_3 — нихром в интер-

Таблица 2

Изменение ρ образцов от времени нахождения под токовой нагрузкой

Время, мин	Cr_2O_3 — нихром		Al_2O_3 — нихром	
	ρ , Ом·см	t, °С	ρ , Ом·см	t, °С
0	0,51	485	0,08	781
30	0,79	423	0,11	790
60	1,6	320	0,45	610
90	2,21	285	$> 10^6$	

На наш взгляд, в керметах Al_2O_3 — нихром и Cr_2O_3 — нихром в интер-

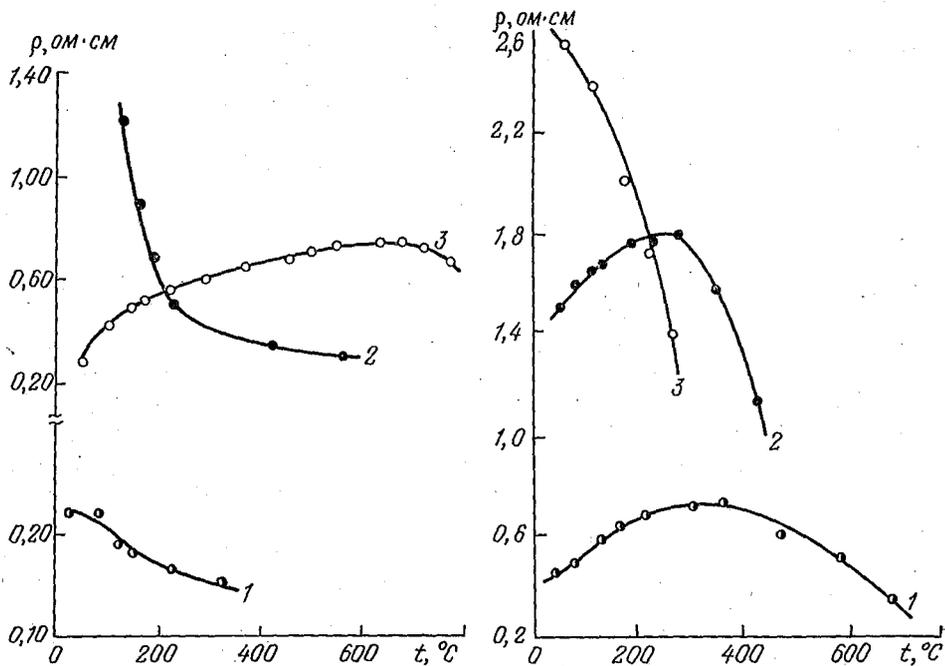


Рис. 1. Температурная зависимость удельного сопротивления керметов состава 20% Al_2O_3 —80% никром (1); 30% Cr_2O_3 —70% никром (2); 50% Cr_2O_3 —50% MgO (3)

Рис. 2. Температурная зависимость удельного сопротивления системы MgO — La_2O_3 —никром:

1—59% MgO —1% La_2O_3 —40% никром; 2—52% MgO —3% La_2O_3 —45% никром; 3—15% MgO —15% La_2O_3 —70% никром

вале исследованных удельных сопротивлений и температур характер электропроводности определяется как ТКС никрома и Cr_2O_3 (в керметах Al_2O_3 —никром Cr_2O_3 образуется за счет окисления никрома), так и изменением контактных поверхностей и зазоров между проводящими зернами вследствие значительной разницы КТР исходных компонентов и окисления проводящей фазы. Влиянием последних двух факторов обуславливается, вероятно, резкое увеличение сопротивления во времени. Окись алюминия обладает высокими удельными сопротивлениями в интервале исследуемых температур ($3,5 \cdot 10^8$ Ом·см—300°C), и ее участие в проводимости маловероятно.

Как видно из рис. 1 (кривая 3), кермет состава никром—карбид хрома имеет положительный температурный коэффициент сопротивления до температур порядка 650—700°C. При более высоких температурах ТКС кермета становится отрицательным, и образец способен саморазогреваться без дальнейшего повышения напряжения. Однако с повышением температуры увеличивается и скорость окисления, в результате сопротивление образцов необратимо растет, а сила тока и температура поверхности уменьшаются (табл. 3).

Следует отметить, что для элементов системы карбид хрома—окись магния, так же как и для керметов остальных приведенных систем, рост сопротивления за счет окисления тем больше, чем больше начальное удельное сопротивление образцов и чем выше температура их нагрева.

С точки зрения возможностей связывания Cr_2O_3 в высокопроводящее соединение с положительным ТКС— LaCrO_3 [8], в состав керметов вводилась окись лантана.

На рис. 2 представлены данные по температурной зависимости электропроводности системы MgO — La_2O_3 —30,60% никром, где La_2O_3 вводилась заменой 3, 5, 50% MgO . При более высоких концентрациях окиси лантана образцы имели высокие удельные сопротивления

Зависимость удельного сопротивления кермета
48% Cr₂₃C₆—52% MgO от температуры и времени нахождения при постоянном напряжении

Время, мин	U, В	I, А	t, °С	ρ , Ом·см	t, мин	U, В	I, А	t, °С	ρ , Ом·см
0	6	1,2	80	0,2	22	19,5	2,25	500	0,34
1	8	1,4	100	0,23	40	19,5	2,15	500	0,35
2	10	1,6	160	0,25	67	19,5	2,1	490	0,37
4	11,5	1,8	240	0,26	122	19,5	2,05	500	0,39
5	14	2,0	320	0,28	152	19,5	1,9	480	0,4
6	16	2,2	380	0,29	197	19,5	1,9	480	0,4
7	19	2,4	500	0,31	247	19,5	1,9	480	0,4
8	19,5	2,4	520	0,33	320	19,5	1,8	470	0,43

($500 \cdot 10^3$ Ом·см) и нами не рассматривались. При приведенной технологии приготовления керметов не наблюдалось различия в характере проводимости материала состава La₂O₃—MgO—нихром и рассматриваемых систем, MgO—нихром, в частности. Однако вследствие большой гигроскопичности окиси лантана керметы данной системы неустойчивы при длительном хранении на воздухе.

Таким образом, сопротивление керметов нихром—окись алюминия и хрома, карбид хрома—окись магния, как и керметов системы нихром—окись магния [4], также недостаточно стабильно на воздухе при температурах выше 300 °С и поэтому указанные материалы пригодны для изготовления низкотемпературных резисторов и нагревательных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файфер С. И., Кофтелев В. Т., Коржавый А. П.—Электронная техника. Сер. 14, 1969, вып. 6, с. 3.
2. Виноградов Д. П., Монастырев В. П.—Электронная техника. Сер. 1, 1968, вып. 9, с. 145.
3. Ferreti A., Germann R. W. Electric Heating Element. Пат. США. № 3309643, опубли. 05.07.67.
4. Толочко С. П., Вечер А. А., Кононюк И. Ф.—Порошковая металлургия, 1978, № 6.
5. Оситинский В. Л., Вайсман С. М.—Порошковая металлургия, 1976, № 12, с. 20.
6. Толочко С. П., Вечер А. А., Кононюк И. Ф. и др.—Порошковая металлургия, 1977, № 7, с. 27.
7. Августиник А. И. и др.—В сб.: Исследования в области химии силикатов и окислов.—М.—Л., 1965, с. 257.
8. Sabugo Kose.—Kazaky korë, Chem. Ind., 1974, v. 25, № 12, p. 72.

Поступила в редакцию
28.08.78.

Кафедра физической химии

УДК 541.49+541.183

Т. Г. ИВАНОВА, Г. А. ЛАЗЕРКО,
И. Н. ЕРМОЛЕНКО, Л. И. ФРИДМАН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АММИАКА С ХЛОРИДОМ МЕДИ (II), НАНЕСЕННЫМ НА УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО

Большое внимание в настоящее время уделяется разработке поглотителей вредных газов и паров. Перспективными в этом отношении могут быть сорбционно-активные материалы на основе низкомолекулярных углеродных волокон. Модифицирование волокон [1—3] (формирование по-