

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ

Государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Колледж электроники и бизнеса

Кафедра электронной техники и физики

Л. А. БУШУЙ

# **ИЗУЧЕНИЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОВОДНИКОВ И ЭЛЕКТРОУГОЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ**

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ПРАКТИЧЕСКОЙ РАБОТЕ

Рекомендовано к изданию Редакционно-издательским советом  
государственного образовательного учреждения  
высшего профессионального образования  
«Оренбургский государственный университет»

Оренбург 2009

УДК 621. 37(075. 32)  
ББК 32. 843 я 73  
Б90

Рецензент  
преподаватель Проходцев В. В.

Б90                    **Бушуй, Л. А.**  
**Изучение неметаллических проводников и электроугольных изделий:**  
**методические указания к практической работе /Л.А. Бушуй. -**  
**Оренбург: ГОУ ОГУ, 2009.- 13 с.**

Методические указания предназначены для проведения практической работы «Изучение неметаллических проводников и электроугольных изделий» по дисциплине «Материаловедение, электрорадиоматериалы и радиокомпоненты» для студентов второго курса специальности «Техническое обслуживание и ремонт радиоэлектронной техники».

Методические указания составлены с учетом Государственного образовательного стандарта среднего профессионального образования по направлению подготовки дипломированных специалистов утвержденного 18.03.2002 Министерством образования Российской Федерации

ББК 32. 843 я 73

© Бушуй Л. А., 2009  
© ГОУ ОГУ, 2009

## Содержание

Введение.....	4
1 Теоретическая часть работы.....	4
1.1 Материалы для электроугольных изделий.....	4
1.2 Проводящие и резистивные композиционные материалы .....	7
1.3 Контактные толы.....	10
1.4 Контрольные вопросы.....	11
2 Практическая часть работы.....	12
2.1 Содержание отчёта.....	12
2.2 Порядок выполнения отчёта.....	12
Список используемой литературы.....	13

## Введение

Учебное пособие может быть использовано преподавателями и студентами при проведении практической работы «Изучение неметаллических проводников и электроугольных изделий» раздела «Проводниковые материалы» дисциплины «Материаловедение, электрорадиоматериалы и радиокомпоненты», при подготовке студентов к тестированию и к экзаменам.

### 1 Теоретическая часть работы

Неметаллическими материалами, обладающими свойствами проводников и используемыми в качестве проводниковых материалов, являются природный графит, сажа, пиролитический углерод, бороуглеродистые пленки.

#### 1.1 Материалы для электроугольных изделий

К электротехническим угольным изделиям (сокращенно электроугольные изделия) относятся щетки электрических машин, электроды для прожекторов и электролитических ванн, аноды гальванических элементов, микрофоны, содержащие угольный порошок, угольные высокоомные резисторы, разрядники для телефонных сетей.

Исходным сырьем для производства электроугольных изделий являются графит, сажа и антрацит.

Природный графит - кристаллическое вещество, одна из форм углерода слоистой структуры (углерод известен в виде трех видоизменений: алмаза, графита и аморфного углерода - угля).

Графит образует слоистую кристаллическую решетку, каждый слой которой представляет собой шестиугольную сетку с расположенными в узлах атомами углерода. Отдельные слои отстоят друг от друга на большее расстояние, чем атомы между собой внутри каждого слоя, поэтому графит легко отслаивается, что ценно для работы скользящих контактов. Это свойство используют также при изготовлении сухих смазочных материалов на основе графита. Его физические свойства в направлении слоистости и перпендикулярно к ней различны. Графит обладает следующими свойствами:

- в направлении слоев электропроводность графита имеет «металлический» характер ( $\rho = 8 \text{ мкОм-м}$ ,  $\text{TKp} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ );
- с увеличением температуры прочность графита повышается;
- на воздухе горит при температуре выше  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ;
- при нагревании до температуры  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  с воздухом не взаимодействует;
- ни при каких температурах не взаимодействует с серной, соляной и плавиковой кислотами и царской водкой;

- с концентрированной азотной кислотой вступает в реакцию, а в смеси с концентрированными азотной и серной кислотами графит растворяется и образует графитовую кислоту;
- с расплавленными щелочами не взаимодействует.

Добывают природный графит обогащением специальных руд.

Искусственные графиты получают перекристаллизацией углей при температуре от 2200 °С до 2500 °С. Во многих случаях им отдают предпочтение перед природными, поскольку искусственные графиты имеют очень чистый состав, а их стоимость не превышает стоимости природных графитов.

Изделия из графита можно использовать только в инертной среде или в вакууме при температуре до 2000 °С, а в среде кислорода из двуокиси углерода - при температуре до 500 °С.

Основные характеристики природного графита приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные свойства природного графита

Параметр	Монокристалл графита относительно базисных плоскостей		Поликристаллический графит
	вдоль	поперек	
Плотность D, кг/м <sup>3</sup>	2000...2400		2260
Удельное электрическое сопротивление ρ, мкОм • м	0,4	100	8
Температурный коэффициент, К <sup>-1</sup> :			
TK <sub>p</sub>	-9•10 <sup>-4</sup>	-4•10 <sup>-2</sup>	-1•10 <sup>-3</sup>
TK <sub>l</sub>	6,6•10 <sup>-7</sup>	2,6•10 <sup>-6</sup>	7,5•10 <sup>-6</sup>

Графит выпускают в виде прутков, пластин, брусков.

Пиролитический углерод получают в процессе термического разложения без доступа кислорода (пиролиза) газообразных углеводородов в камере, где находятся стеклянные или керамические заготовки оснований для непроволочных резисторов. Пиролизу подвергают, как правило, углеводороды метанового ряда, обладающие способностью при высоких температурах разлагаться с образованием на изоляционных подложках пиролитического углерода. В технологических процессах изготовления непроволочных резисторов чаще всего используют метан, пары бензина или гептана. В отличие от монокристаллического графита структура пиролитического углерода не имеет строгой периодичности в расположении атомных слоев при сохранении их параллельности. Расстояние между атомами углерода у пиролитического углерода меньше, чем у графита. Пиролитический углерод состоит из отдельных поликристаллических конгломератов, осажженных на поверхность изоляционного основания (подложку). Основные свойства пленок пиролитического углерода приведены ниже.

Толщина пленок, см, не более.....	$10^{-6}$
Плотность D, г /см <sup>3</sup> .....	2,05
Удельное электрическое сопротивление ρ, Ом-см.....	$1,5 \cdot 10^{-5}$
Температурный коэффициент:	
TKp <sup>-</sup> , K <sup>-1</sup> .....	$-2 \cdot 10^{-4} (-4 \cdot 10^{-4})$
TKI, K <sup>-1</sup> .....	$6,6 \cdot 10^{-6}$

С увеличением толщины пленки абсолютное значение ТКр возрастает.

Структура и свойства пленок пиролитического углерода зависят:

- от температуры процесса разложения углеводородов (с увеличением температуры пиролиза происходит увеличение кристаллов углерода, содержания в нем различных примесей и уменьшения удельного электрического сопротивления ρ);
- скорости проведения реакции пиролиза;
- шероховатости рельефа поверхности подложки;
- глубины вакуума.

Пиролитические пленки углерода обладают следующими свойствами:

- высокая стабильность параметров;
- низкий уровень шумов;
- небольшой и неизменный температурный коэффициент сопротивления;
- малая зависимость сопротивления от приложенного напряжения;
- стойкость к импульсным перегрузкам;
- относительно низкая себестоимость.

В результате пиролиза бороорганических соединений ( $B(C_4H_9)_3$  или  $B(C_3H_3)_3$ ) получают бороуглеродистые пленки с малым температурным коэффициентом удельного электрического сопротивления ТКр.

Природный графит, сажу, пиролитический углерод и бороуглеродистые плёнки используют в качестве проводящих материалов для непроволочных линейных резисторов, которые должны иметь малую зависимость электрического сопротивления от напряжения и высокую стабильность при повышенной температуре и влажности. Непроволочные резисторы отличаются от проволочных меньшими размерами и высоким верхним пределом номинального сопротивления. Угольные материалы используют для изготовления щёток.

Щётки служат для образования скользящего контакта между неподвижной и вращающейся частями электрической машины. Различные марки щёток отличаются по значению удельного электрического сопротивления, допустимой плотности тока, коэффициенту трения, линейной скорости на коллекторе, составу, технологии изготовления, размеру (прилегающая к коллектору контактная поверхность щётки может иметь размеры от 4x4 до 35x35 мм, высота щётки от 12 мм до 70 мм).

Промышленность выпускает щётки различных марок: угольно-графитные (Т и УГ), графитные (Г), электрографитированные, т.е. полвергнутые графитированию (ЭГ); медно-графитные с содержанием меди, что даёт

снижение электрического сопротивления и незначительное контактное падение напряжения между щёткой и коллектором.

Сажи представляют собой мелкодисперсный углерод с примесью смолистых веществ. Лаки с добавками углерода обладают широким диапазоном удельного электрического сопротивления (от 0,01 Ом•м до 400 Ом•м).

Для получения стержневых электродов сажу и графит смешивают со связующим материалом, в качестве которого используют каменноугольную смолу, а иногда жидкое стекло. Полученную массу продавливают через мундштук или прессуют в соответствующих пресс-формах и подвергают термообработке. От режима обжига зависит форма, в которой углерод находится в изделии. При высоких температурах обжига (2200 °С) углерод искусственно переводится в форму графита, размеры кристаллов графита увеличиваются, повышается проводимость материала и снижается его твёрдость. Этот процесс называют графитированием.

Антрацит представляет собой блестящий, чёрного цвета ископаемый уголь с наиболее высокой степенью изменения структуры в ряду каменных углей. Горит слабым пламенем, почти без дыма, не спекается. Антрацит используют в виде угольных порошков и угольных материалов.

Угольные порошки для микрофонов получают дроблением антрацита. Удельное электрическое сопротивление порошка зависит от размеров зёрен, плотности засыпки порошка в форму и режимов термообработки. Мелкозернистые порошки получают после просеивания через сито с 52 отверстиями на 1 см<sup>2</sup>, а крупнозернистые – через сито с 45 отверстиями на 1 см<sup>2</sup>. в процессе обжига при температуре от 600 °С до 800 °С увеличивается удельное электрическое сопротивление порошка. Удельное электрическое сопротивление мелкозернистого порошка  $\rho = 0,4$  Ом•м.

Угольные материалы (измельчённый антрацит со связкой) для угольных электродов, предназначенных для работы при высоких температурах, обжигают при температурах до 3000 °С.

Особенностью угольных изделий является то, что они имеют отрицательный температурный коэффициент удельного электрического сопротивления КТр.

## **1.2 Проводящие и резистивные композиционные материалы.**

Проводящие композиционные материалы представляют собой механические смеси мелкодисперсных порошков металлов и их соединений с органической или неорганической связкой.

Композиционные материалы сочетают в себе ряд ценных свойств:

- большое удельное электрическое сопротивление, слабо зависящее от температуры;
- возможность управления электрическими свойствами с изменением состава;
- сравнительно простую технологию изготовления.

Основными недостатками композиционных материалов являются: повышенный уровень собственных шумов, зависимость сопротивления от частоты, старение при длительной нагрузке.

Проводящие композиционные материалы применяются в виде паст или порошков. По назначению их можно разделить на композиционные материалы для получения беспроволочных композиционных резисторов, проводников и резисторов толсто пленочных микросхем, металлизации металлокерамических корпусов.

Для изготовления композиционных резисторов смешивают проводящий материал, органические и неорганические связующие вещества, наполнитель, пластификатор.

При использовании сложных гетерогенных систем получают композиционные резисторы с сопротивлением от долей Ома до нескольких тысяч Ом.

В качестве проводящей фазы используют проводники - порошки серебра, палладия, золота, родия; полупроводниковые материалы - двуокись олова, окись кадмия, карбиды кремния, вольфрама, силициды металлов, а также графит или сажу.

В качестве органических связующих веществ используют фенольные или эфирные смолы – эпоксидную, глифталевую, кремнийорганическую. Композиции, содержащие органические связующие вещества, сравнительно легко меняют свои свойства под действием влаги и повышенной температуры. Предельные рабочие температуры их не превышают 150 °С.

В металлокерамических и металлополимерных композициях, содержащих неорганические связующие вещества (полимеры, порошкообразное стекло, неорганические эмали), после спекания при высоких температурах достигается высокая влагостойкость и теплостойкость (рабочая температура повышается до 350°С), но увеличивается нелинейность и собственные шумы и снижается верхний предел сопротивления резисторов.

Кермет – композиция в виде порошка от светло- до темно-серого цвета. В состав кермета входят окись кремния и порошок хрома (вместо хрома в композицию могут входить серебро и палладий в соотношении 5:4) – 90 %.

Композиционные материалы типа кермета получили название металлоглазуриевых. Технология их приготовления сводится к размельчению и смешиванию порошков металлов с окисью кремния при наличии растворителя. Пасту наносят на подложку, подвергают термообработке при температуре 1100°С и получают пленки толщиной от 20 мкм до 25 мкм. Такие пленки обладают термостойкостью, влагостойкостью, стабильностью характеристик, точностью поддержания сопротивления после термоциклов 0,1 %, сопротивлением от  $10^3$  Ом до  $10^6$  Ом и удельным электрическим сопротивлением от 1000 Ом/квadrat до 10 000 Ом/квadrat.

В качестве материала для изготовления элементов толсто пленочных схем применяют проводящие и резистивные пасты. Эти материалы должны обладать определенной текучестью, так как при большой текучести происходит растекание пасты и искажение рисунка схемы, а при малой текучести паста



плохо продавливаются через трафарет. Под действием механических нагрузок текучесть паст увеличивается. После снятия давления паста затвердевает, сохраняя полученную форму. Эта способность паст называется тиксотропностью. Вследствие тиксотропности паста проникает на подложку через отверстия в трафарете только при приложении вдавливающих усилий, а после снятия усилий не растекается по подложке. Для придания пастам тиксотропных свойств в их состав вводят высокомолекулярные соединения (например, терефталатную кислоту).

Проводящие пасты должны обеспечивать низкое удельное электрическое сопротивление пленок и малую активность при контакте с химически активными материалами при высокой температуре.

В состав проводящих паст входят функциональный материал (мелкодисперсные порошки металлов), постоянное связующее (стекло) и временное связующее вещество (смесь нескольких органических жидкостей).

Электрические свойства проводящей пасты определяются входящими в ее состав порошками металлов. Наибольшее применение нашли пасты на основе благородных металлов – серебра, золота, платины, палладия и их сплавов.

Адгезию пленки к подложке обеспечивает постоянное связующее вещество – порошок стекла. Предназначенный для применения в пасте порошок стекла называют фриттом. Его получают быстрым охлаждением расплавленного стекла в воде или распылением сжатым воздухом с последующим размолотом частиц до размера от 1 мкм до 3 мкм.

Равномерное распределение компонентов и требуемая вязкость паст зависят от временного связующего вещества – органических жидкостей, в качестве которых используют жидкие смолы, этилцеллюлозу и др.

Пасты на основе серебра содержат углекислое серебро  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  или оксид серебра  $\text{Ag}_2\text{O}$ , которые при температуре выше  $500^\circ\text{C}$  разлагаются с выделением углекислого газа и кислорода, которые улетучиваются, а на поверхности остается чистое серебро. Для улучшения сцепления с керамикой в состав пасты вводят плавень – часть окиси висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), борнокислого свинца ( $\text{PbB}_4\text{O}_4$ ) или безводной буры ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). В качестве «связки» используют раствор канифоли в скипидаре. Температура вжигания пасты  $825^\circ\text{C}$ . В процессе обжига при температуре от  $200^\circ\text{C}$  до  $370^\circ\text{C}$  выгорают канифоль и скипидар, а при температуре примерно  $750^\circ\text{C}$  плавится плавень, образуя металлокерамику с постепенным переходом от чистого серебра к керамике. После двух-трех вжиганий образуется пленка толщиной примерно 10 мкм.

Пленки, полученные в результате вжигания проводящих паст на основе серебра, обладают хорошей адгезией к подложкам; низкой стоимостью; низкой коррозионной стойкостью; подвержены миграции частиц серебра на поверхности подложки, интенсивность которой усиливается с повышением влажности и при действии электрических полей.

Для снижения стоимости и уменьшения нежелательных явлений применяют пасты на основе серебра и палладия.

Серебряно-палладиевые пасты применяют для изготовления проводящих слоев, токоведущих дорожек и контактных площадок на керамических

подложках методом сеткографии. Температура вжигания 800 °С. Удельное поверхностное электрическое сопротивление пленок от 0,02 Ом/квadrat до 0,05 Ом/квadrat. Прочность сцепления покрытия с поверхностью керамики  $5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>.

Пасты на основе золота применяют для изготовления токоведущих дорожек и проводниковых элементов на подложках из керамики и кварцевого стекла. Содержание золота от 75 % до 80 %. Удельное поверхностное сопротивление получаемых пленок от 0,002 Ом/квadrat до 0,005 Ом/квadrat. Прочность сцепления покрытия с керамикой  $10^7$  Н/м<sup>2</sup>, а со стеклом –  $5 \cdot 10^6$  Н/м<sup>2</sup>. Пленки, полученные в результате вжигания паст на основе золота, обладают высокой стабильностью, надежностью в эксплуатации, стойкостью при повышенных температурах, высокой стоимостью, но в ряде случаев являются незаменимыми.

Резистивные пасты отличаются от проводящих по составу функциональных материалов, в качестве которых используются те же металлы в комбинации с изоляционными и полупроводниковыми материалами. Проводящие и временные связующие элементы у них те же. Изменяя процентное содержание компонентов в пасте, можно получать резистивные пленки с сопротивлением в широком диапазоне.

Пасты на основе серебра с палладием позволяют получать резисторы с удельным электрическим сопротивлением  $10^6$  Ом/квadrat. Более низкой чувствительностью к процессу вжигания обладают пасты на основе диоксида рутения.

Резистивные композиции, не содержащие драгоценных металлов, получают на основе оксида таллия, индия, олова, кадмия и тугоплавких соединений различных металлов (боридов, карбидов и др.).

Для металлизации металлокерамических корпусов чаще всего применяют молибдено-марганцевую пасту, состоящую из молибденового и марганцевого порошков, замешанных на биндере (связке).

Порошки должны иметь заданную дисперсность, которая характеризуется удельной поверхностью. В зависимости от количественного соотношения порошков в пасте их удельная поверхность имеет размеры от 4500 см<sup>2</sup>/г до 5500 см<sup>2</sup>/г для молибдена и от 9000 см<sup>2</sup>/г до 11000 см<sup>2</sup>/г для марганца. Удельную поверхность порошков повышают уменьшением частиц материала при измельчении (помоле). Порошки с заданной удельной поверхностью получают при измельчении исходного сырья в шаровых мельницах. При помоле молибдена добавляют ацетон, а при помоле марганца - безводный спирт. После помола порошок сушат при температуре 80 °С, так как при более высокой температуре и попадании в порошок влаги марганец может воспламениться.

### **1.3 Контактолы**

Для получения электрических контактов в радиоэлектронике применяют токопроводящие пасты, клеи, эмали, объединяемые общим названием -

контактолы. Они представляют собой композиции на основе эпоксидных и кремнийорганических смол с добавлением порошков металлов с высокой теплоэлектропроводностью. Адгезионные свойства таких композиций определяются связующей основой (смолой), а проводимость достигается применением наполнителей (мелкозернистых порошков металлов). Скорость полимеризации контактолов зависит от состава и количества растворителя. Приготовленный состав хранится при температуре ниже нуля в парах растворителя. Контакттолы обладают следующими свойствами: высокая прочность и эластичность; хорошие антикоррозионные свойства; низкая плотность; удельное электрическое сопротивление в 5...100 раз выше, чем у мягких припоев.

В зависимости от типа металлического наполнителя выделяют контактолы, содержащие серебро, никель, палладий, золото, посеребренный никель и др.

Серебросодержащие контактолы - пасты обладают следующими свойствами: высокое удельное электрическое сопротивление ( $\rho = 1...6$  мкОм-м), высокая стабильность свойств при климатических и механических воздействиях, хорошая адгезия к различным материалам.

Токопроводящий клей АС-40В - пастообразная жидкость стального цвета, которая обладает следующими свойствами: удельное электрическое сопротивление  $\rho=0,01$  Ом-см; жизнеспособность 24 ч; выдерживает десять термоциклов при изменении температуры от минус 60 °С до плюс 450 °С, диапазон рабочих температур от минус 60 °С до плюс 450 °С.

В состав клея входят клей АС-40, глицидиловый эфир, толуол, порошок серебра. Используют для крепления кристаллов цифро-знаковых индикаторов к основанию корпусов с обеспечением электрического контакта.

Никельсодержащие контактолы обладают:

- более низким удельным электрическим сопротивлением, чем серебросодержащие клеящие композиции;
- хорошей адгезией к различным материалам;
- низкой жизнеспособностью;
- высокой стабильностью свойств при климатических и механических воздействиях.

Палладийсодержащие контактолы - пасты, которые обладают высоким удельным электрическим сопротивлением  $\rho = 10...20$  мкОм-м; высокой стабильностью контактных соединений; хорошей адгезией ко всем металлам и ряду полупроводниковых материалов.

Контактолы наносятся с помощью дозаторов (шприцев). Это позволяет дозировать количество клеящего состава, что имеет важное значение для обеспечения высокого качества контактного соединения.

#### 1.4 Контрольные вопросы

- 1) Как получают пиролитический углерод?
- 2) Для чего предназначены щетки?
- 3) Какими свойствами обладают композиционные материалы?
- 4) Какие материалы применяют для изготовления элементов толсто пленочных схем?

- 5) Что представляют собой контактолы?
- 6) Где применяют токопроводящие клеи?

## **2 Практическая часть работы**

**Тема работы:** Неметаллические проводники и электроугольные изделия

**Цель работы:** Изучить различные виды проводниковых неметаллических материалов

### **2.1 Порядок выполнения работы:**

- 1) изучить основные теоретические положения.
- 2) ответить на контрольные вопросы.

### **2.2 Содержание отчета:**

- 1) тема и цель работы
- 2) краткие теоретические положения

## **Список использованных источников**

1. **Филиков, В.А.** Электротехнические и конструкционные материалы / В.А. Филиков - М.: Мастерство, 2000. -340 с.
2. **Бородулин, А.С.** Электротехнические и конструкционные материалы / А.С.Бородулин, Воробьев и др. - М.: Мастерство, 2000. -365 с.
3. **Журавлева, Л.В.** Электроматериаловедение / Л.В. Журавлева - М.: ПрофОбрИздат, 2002.- 312 с.
4. **Адаскин, А.М.** Материаловедение (металлообработка) / А.М.Адаскин, В.М.Зуев - М.: АСADEMIА, 2002.- 240 с.
5. **Дроздов, Н.Г.** Электроматериаловедение. / Н.Г. Дроздов, Н.В. Никулин - М.: Профтехиздат, 2000. -260 с.
6. **Никифоров, В.М.** Технология металлов и конструкционные материалы / В.М. Никифоров - М.: Высшая школа, 2000.- 462 с.