

Физическая аппаратура и ее элементная база

УДК 621

Влияние технологических факторов на свойства варисторов для ограничителей напряжения

В. А. Алмазов, Л. А. Люцарева, Т. И. Котлярова, Е. С. Платова
ГУП ВЭИ, Москва, Россия

Н. А. Попова

Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева,
Москва, Россия

Изучены свойства варисторов на основе оксида цинка. Проведено сравнение трех видов исходного оксида цинка, имеющих различную морфологию. Был выбран оптимальный состав для изготовления низковольтных варисторов.

Изучены свойства варисторов на основе оксида цинка для блоков ограничителей, предназначенных для защиты от перенапряжений, вызываемых воздействиями естественного и искусственного происхождения.

В качестве исходного оксида цинка для изготовления варисторов использовались три партии порошков: две партии марки "чда" № 5 и 6, изготовленные на одном и том же заводе, но отличающиеся временем изготовления, и одна партия марки БЦ. Все использованные оксиды цинка имели один и тот же химический состав, т. е. присутствующие примеси имели одинаковые концентрации.

По данным петрографических исследований ZnO, максимальный размер кристаллов во всех порошках был не более 2 мкм. Порошки "чда" (№ 5) и БЦ содержали 20—25 % рентгеноаморфной фазы с размером частиц менее 1 мкм. В порошке "чда" № 6 отсутствовала рентгеноаморфная фаза, частицы имели дефектную несовершенную гексагональную кристаллическую решетку.

На основе трех видов ZnO были изготовлены опытные материалы (табл. 1), состоящие из 90—92 % оксида цинка и 8—12 % смеси добавок: оксидов висмута, кобальта, марганца, титана, олова. В материале № 4 отсутствовала добавка оксида олова, а материалы № 5 и 6 отличались от материала № 3 увеличенной концентрацией оксида висмута, соответственно, в 1,5 и 2 раза.

Материалы изготавливались путем смешения и пластификации исходных порошкообразных компонентов в шаровой мельнице. Из приготовленной смеси прессовались образцы, которые спекались в воздушной среде при температурах 1000—1220 °С.

На изготовленных образцах—дисках диаметром 35 мм, высотой 2—7 мм определялись плотность, линейная усадка, потери веса при спекании, коэффициент нелинейности и вольтамперные характеристики (ВАХ) в зависимости от температуры спекания. На материалах № 2, 3, спеченных при 1200 °С, проводился рентгенофазовый анализ. Результаты определений приведены в табл. 1, 2 и на рисунке.

Таблица 1

Зависимость свойств материалов от температуры спекания

№ материала	Используемая марка ZnO	Плотность сырья, г/см ³	Температура спекания, °С	Плотность спеченного материала, г/см ³	Лин. усадка, %	Потери веса, %	Удельное напряжение при 1 мА, В/мм	Коэффициент нелинейности в интервале токов, мА		
								0,1—0,01	1,0—0,1	10,0—1,0
1	"чда", п. 6	3,4	1000	5,24	14,5	2,0	73	17	36	31
		3,4	1100	5,27	14,7	2,2	45	18	21	34
		3,4	1200	5,24	14,5	2,4	38	—	15	28
		3,4	1220	5,22	14,5	2,6	35	—	—	30
2	"чда", п. 5	3,4	1200	5,23	14,5	2,2	21	20	21	17
		3,2	1000	5,20	16,0	2,2	42	13	49	25
3	БЦ	3,2	1100	5,20	16,0	2,5	38	8	20	35
		3,2	1200	5,19	16,0	2,7	35	—	15	28
		3,2	1220	5,16	14,4	2,8	33	4	8	30
		3,3	1000	5,19	15,2	2,6	48	—	9	20
4	БЦ	3,3	1100	5,20	16,0	2,5	39	5	11	27
		3,3	1200	4,90	13,0	3,8	34	27	59	59

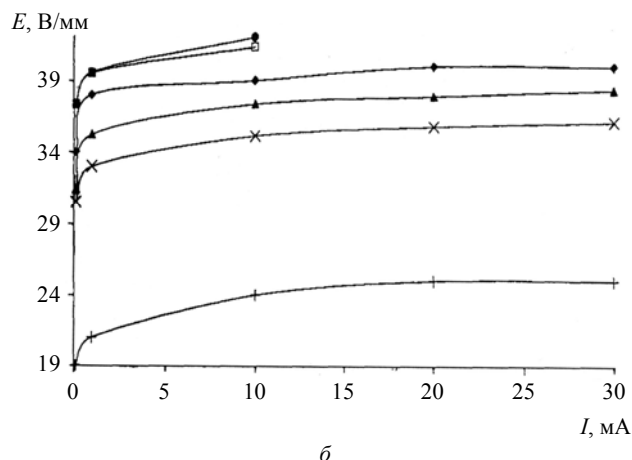
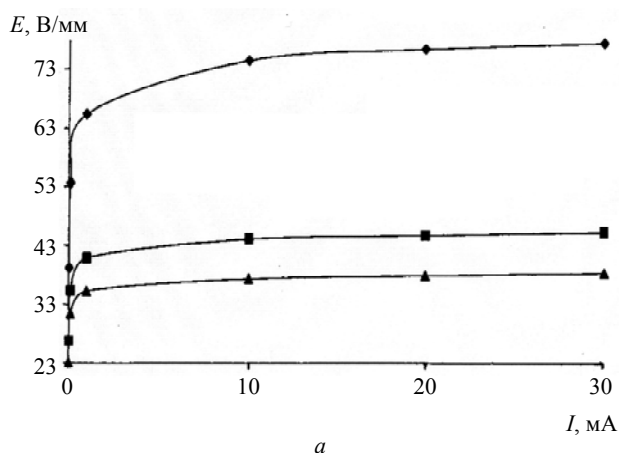
Окончание табл. 1

№ материала	Используемая марка ZnO	Плотность сырья, г/см ³	Температура спекания, °С	Плотность спеченного материала, г/см ³	Лин. усадка, %	Потери веса, %	Удельное напряжение при 1 мА, В/мм	Коэффициент нелинейности в интервале токов, мА		
								0,1—0,01	1,0—0,1	10,0—1,0
5	БЦ	3,4	1000	5,21	14,2	1,7	56	27	28	23
		3,4	1100	5,23	14,2	1,7	40	30	34	32
		3,4	1200	5,16	13,8	2,3	34	—	—	40
6	БЦ	3,3	1000	5,24	15,2	2,0	82	37	40	37
		3,3	1100	5,23	15,0	1,9	53	43	40	42
		3,3	1200	5,14	14,0	3,7	40	24	48	40

Таблица 2

Результаты рентгенофазового анализа материалов № 2 и 3

Материал № 2			Материал № 3		
Угол, град.	Интенсивность, %	Фаза	Угол, град.	Интенсивность, %	Фаза
14,700	1,0	CoZnTiO ₄	14,700	0,1	CoZnTiO ₄
27,000	1,2	Куб. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃	27,600	2,3	Bi ₂ CoO ₇
27,450	3,4	Монкл. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃	28,100	5,2	Монкл. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃
28,050	2,0	Монкл. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃	29,700	7,2	ZnO
29,650	8,0	ZnO	31,900	61,0	ZnO
31,850	48,7	ZnO	34,550	42,1	ZnO
32,800	1,3	Bi ₂ CoO ₇	36,400	100,0	ZnO
33,200	2,2	Куб. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃	37,800	0,1	SnO ₂
34,500	38,2	ZnO	46,400	1,5	Монкл. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃
36,350	100,0	ZnO	47,650	27,2	ZnO
37,600	1,2	SnO ₂	49,450	2,6	Тв. p-p Bi ₂ O ₃ —Mn ₃ O ₄
47,650	24,1	ZnO	56,750	31,9	ZnO
49,400	3,2	Тв. p-p Bi ₂ O ₃ —Mn ₃ O ₄	58,700	2,3	Тв. p-p Bi ₂ O ₃ —Mn ₃ O ₄
56,700	28,2	ZnO	63,000	44,8	ZnO
58,650	2,0	Тв. p-p Bi ₂ O ₃ —Mn ₃ O ₄	66,500	6,9	ZnO
61,550	1,1	Монкл. тв. p-p ZnO—Bi ₂ O ₃	68,100	26,5	ZnO
62,950	33,1	ZnO	69,200	14,4	ZnO
66,500	5,4	ZnO	72,700	4,7	ZnO
68,050	23,3	ZnO	77,050	5,6	ZnO
69,200	11,2	ZnO			
77,050	5,3	ZnO			



Вольтамперные характеристики:

a — материала № 3 в зависимости от температуры спекания: —◆— 1000 °С, —■— 1100 °С, —▲— 1200 °С; *б* — материалов, спеченных при 1200 °С: материал —◆— № 1; —|— № 2; —▲— № 3; —×— № 4; —□— № 5; —●— № 6

Спекание материалов, характеризующееся изменением плотности с ростом температуры, вначале увеличивается, достигая наибольшей величины плотности при температуре 1100 °С (см. табл. 1). Дальнейшее увеличение температуры спекания вызывает уменьшение плотности,

т. е. рост размеров кристаллов ZnO сопровождается разрыхлением материалов, увеличением потерь веса. При этом удельное электросопротивление и напряжение при 1 мА уменьшаются с ростом температуры спекания, достигая наименьшего значения при 1200 °С. На рисунке, б приведены характерные вольтамперные кривые в зависимости от температуры спекания. Видно, что при изменении температуры спекания с 1000 до 1100 °С происходит резкое снижение ВАХ. Дальнейшее увеличение температуры до 1200 °С вызывает уменьшение характеристик в меньшей степени.

Сравнение материалов № 1 и 2, изготовленных на основе ZnO "чда" разных партий, показало, что напряжение при одном и том же токе у материала № 2 почти в два раза меньше (см. рисунок). Можно предположить, что присутствие в исходном ZnO химически активной аморфной фазы способствует снижению удельного напряжения.

Таким образом, для прогнозирования свойств варисторов необходим петрографический контроль исходных порошков для выбора оптимальной партии, так как поступающие с заводов порошки имеют нестабильный кристаллографический состав.

Исключение из состава материала олова (сравнение материалов № 3 и 4) практически не изменяет процесса спекания, вызывает незначительное снижение ВАХ.

Увеличение концентрации оксида висмута (сравнение материалов № 5, 6 с материалом № 3) увеличивает скорость уплотнения материала

(см. табл. 1), снижает потери веса при спекании, особенно при увеличении концентрации в 1,5 раза (материал № 5), повышает ВАХ.

На свойства материала варистора оказывает существенное влияние выбранная марка ZnO. Так, ВАХ материала № 2 значительно ниже соответствующих значений материала № 3. Для получения низкоомных составов предпочтительнее использование ZnO марки "чда" с 20—25%-ным содержанием рентгеноаморфной фазы. Сравнение рентгенофазового состава материалов № 2 и 3 выявляет их различия (см. табл. 2, рисунок, а). Видно, что оксид висмута в процессе спекания образует с оксидом цинка два вида твердых растворов — моноклинный и кубический. Последний отсутствует в материале № 3. Твердые растворы между оксидами висмута и марганца наблюдаются в обоих материалах так же, как и образование соединений CoZnTiO_4 и Bi_xCoO_y . В материале № 2 прошла полная кристаллизация фаз через жидкий расплав, в то время как в материале № 3 наблюдается расплав по границам зерен оксида цинка, на что указывает уменьшение интенсивности пиков ZnO по сравнению с материалом № 2.

Петрографические исследования, проведенные на ряде материалов, показали наличие связи между электрофизическими свойствами и присутствием кубического твердого раствора $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$. Материалы, содержащие кубический твердый раствор, имели значительно меньшее электросопротивление и удельное напряжение при одном и том же токе.

В связи с вышеизложенным для изготовления низкоомных варисторов был выбран материал № 2. Изготовлена партия варисторов, которые имели, кроме перечисленных, следующие характеристики: токи утечки при 30 В постоянного тока 3—15 мкА, остающееся напряжение 120—140 В после импульсивного воздействия при 400 А.

Статья поступила в редакцию 24 января 2006 г.

The influence of technology factors on the properties of varistors for overvoltage limiters

V. A. Almazov, Z. A. Lutsareva, T. I. Kotlarova, E. S. Platova
The Lenin's ALL-Russian Electrotechnical Institute, Moscow, Russia

N. A. Popova
The Mendeleev's Russian Chemical-Technological University, Moscow, Russia

In this work studied properties of varistors, based on zinc oxide. Three kinds of initial zinc oxide having various morphology have been compared. The optimum composition has been chosen for the manufacture of low-voltage varistors.