

УДК 621.315.592.4

Влияние материала и размера мелющих тел, используемых при смешивании исходных компонентов, на некоторые электрофизические свойства оксидноцинковых варисторов

С.В. Лопаткин, В.В. Власов, А.Г. Данилов, Б.Г. Данилов, М.А. Кручинин

Рассмотрено влияние таких параметров процесса приготовления шестикомпонентной добавки (смесь Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2) как материала мелющих тел, размера мелющих тел, соотношения массы компонентов добавки и массы шаров на нелинейность в области малых токов, пропускную способность, градиент (отношение напряжения при токе 1 мА через варистор к высоте варистора) и соотношение $U_{(1\text{мА})}/U_{(500\text{А})}$ оксидноцинковых варисторов с вышеуказанной шестикомпонентной добавкой.

PACS:84.32.Ff

Ключевые слова: варистор, материал и размер мелющих тел, параметры процесса смешивания, пропускная способность.

Введение

Поликристаллический керамический материал тела оксидноцинкового варистора включает зерна оксида цинка размером от 10 до 20 микрон и структурированные межзеренные границы сложного химического и фазового состава [1], который зависит от химического, фазового и фракционного состава, а также от текстурных характеристик исходных компонентов.

Строение и химический состав поликристаллического материала тела варистора определяет форму его вольтамперной характеристики и все основные электротехнические параметры [2, 3].

Учитывая доказанный механизм формирования зерен оксида цинка и межзеренных границ [4, 5], можно предположить, что параметры процесса синтеза будут зависеть от текстурных характеристик (форма, размер частиц) компонентов исходной смеси. Выявление данной зависимости позволит управлять свойствами варисторов, регулируя параметры синтеза в зависимости от свойств исходных компонентов.

Ключевой технологической стадией, влияющей на фракционный состав и текстурные характеристики исходных компонентов, является стадия измельчения, которая чаще всего совмещается со стадией перемешивания [6]. Следует отметить, что изучению параметров данной технологической стадии процесса изготовления оксидноцинковых варисторов в литературе уделяется крайне мало внимания [2, 6].

В рассматриваемом технологическом процессе оксид цинка (II) смешивается с добавкой, состоящей из шести оксидов металлов (смесь Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2). Компоненты добавки предварительно смешиваются между собой. Основными параметрами указанного процесса являются: материал и размеры мелющих тел, соотношение массы компонентов и массы шаров и частота вращения барабанов планетарной мельницы [6].

Целью данной работы является изучение влияния вышеуказанных параметров на нелинейность в области малых токов, а именно, на пропускную способность, на градиент $U_{1\text{мА}}$ (отношение напряжения при токе 1 мА через варистор к высоте варистора) и на соотношение $U_{1\text{мА}}/U_{500\text{А}}$ варисторов, изготовленных из оксида цинка с шестикомпонентной добавкой.

Экспериментальная часть

Методика приготовления экспериментальных образцов варисторов

Варисторы цилиндрической формы изготавливались по технологии, включающей в себя следующие этапы: смешение исходных компонентов (Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2) между собой в присутствии воды — получение шестиком-

Лопаткин Сергей Валерьевич, технический директор.

Данилов Александр Геннадьевич, директор.

Данилов Борис Геннадьевич, главный инженер.

ООО «Электро Силиконы»,

Россия, 630088, г. Новосибирск, а/я № 279.

Тел: 8-913-913-19-37. E-mail: lopatkinsv@mail.ru

Власов Виталий Васильевич, технический директор

Кручинин Максим Анатольевич, зам. начальника НТО.

ЗАО «Феникс-88».

630088, г. Новосибирск, а/я № 279.

Тел: 8 (383) 344-86-88. E-mail: vvv@fenix-88.ru

Статья поступила в редакцию 15 сентября 2013 г.

© Лопаткин С.В., Власов В.В., Данилов А.Г., Данилов Б.Г., Кручинин М.А., 2013

понентной добавки (далее по тексту — добавка), смешение добавки с оксидом цинка (II) и пластификатором, сушка и фракционирование полученной смеси оксидов металлов, прессование заготовок при давлении 1000 кгс/см², спекание при температуре 1200 °С в токе воздуха, нанесение алюминиевых электродов на торцевые поверхности методом электродугового распыления, нанесение изолирующего бокового покрытия (на основе эпоксидной смолы горячего отверждения) на боковые поверхности.

Все готовые экспериментальные образцы варисторов имели следующие размеры: диаметр 40 мм (±0,5 мм) и высоту 28 мм (±0,2 мм). В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт (концентрация после введения 1,5% масс.). Процесс смешивания проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор — 4М», оборудованной преобразователем частоты, что позволяло регулировать скорость вращения барабанов. Использовались шары, изготовленные из стали (диаметр 6,7; 8,7; 15 мм) и из ZrO₂ (диаметр 6,5 и 10,5 мм). В случае стальных шаров использовались стальные емкости для смешивания (барабаны), в случае шаров из ZrO₂ использовались емкости из капролона (полиамид-6).

Всего было изготовлено шесть образцов добавки, которые были идентичны по химическому составу, общей массе смешиваемых реагентов и всем технологическим параметрам, но отличались материалом используемых мелющих тел, их размером и соотношением массы шаров и массы материала. Параметры процесса изготовления образцов добавки указаны в табл. 1.

Для каждого образца добавки было изготовлено по одной партии варисторов по двадцать штук в каждой. Далее по тексту для всех образцов добавки приводятся усредненные по двадцати образцам значения электрофизических характеристик варисторов.

Результаты по испытаниям на пропускную способность [7] выражены в процентном отношении количества варисторов прошедших испытания к общему количеству испытанных варисторов.

Методы исследования образцов добавки

Удельную поверхность и пористую структуру образцов добавки определяли на сорбтометре фирмы Quantachrome Corporation по адсорбции и десорбции азота. Для расчета величины удельной площади поверхности БЭТ, объема пор и распределения пор по размерам использовалась программа Gas Sorpsion Report Autosorb for Windows for AS-3 and AS-6, Version 1.23.

Фракционный состав оксида цинка (II) и образцов добавки определяли методом лазерного рассеивания на приборе Shimadzu SALD 2101.

Методы исследования электрофизических свойств варисторов

В процессе работы исследовались следующие электрофизические параметры варисторов: $U_{(1mA)}$ — напряжение постоянного тока, при котором через варистор протекает ток 1 мА; U_{500A} — остающееся на варисторе напряжение при протекании импульса тока 8/20 мкс 500 А; показатели нелинейности в области малых токов (до 10 мА) α_1 (интервал 0,1–1 мА) и α_2 (интервал 1–10 мА) [3]. Показатели нелинейности рассчитывались исходя из вольт-амперной характеристики исследуемых варисторов. Дополнительно проводились испытания на пропускную способность, согласно [7], при воздействии прямоугольными импульсами тока длительностью 2000 мкс и амплитудой 300 А.

Все параметры определялись в соответствии с [7] на следующих испытательных установках.

1. Испытательная установка переменного и постоянного напряжения до 25 кВ. Предназначена для измерения технических параметров варисторов на переменном и постоянном напряжении, а именно — показателей нелинейности α_1 и α_2 , напряжения U_1 , а также измерения вольт-амперной характеристики варистора в диапазоне тока до 10 мА;

2. Импульсная испытательная установка «ВИ-НИТУ-99». Предназначена для измерения остающегося напряжения на грозовом импульсе тока 8/20 мкс 500 А или — U_{500} .

Таблица 1

Параметры изготовления образцов шестикомпонентной добавки

Параметры процесса смешивания	Образец №					
	1	2	3	4	5	6
Частота вращения барабанов, об/мин	1200	1200	1200	1200	1200	1200
Масса шаров / масса реагентов ($m_{ш}/m_p$)	0,50	0,50	0,50	0,25	0,50	0,50
Диаметр шаров, мм	6,7	8,7	15	6,5	6,5	10,5
Материал шаров	сталь			Керамика ZrO ₂		
Время процесса, мин	5	5	5	5	5	5

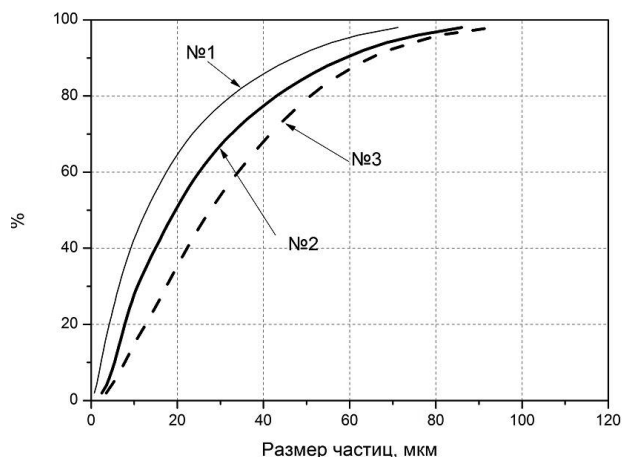


Рис. 1. Фракционный состав образцов № 1, № 2, № 3 шестикомпонентной добавки.

3. Испытательная установка «ГРОМ». Установка предназначена для испытаний импульсными токами большой амплитуды, испытаний в рабочем режиме и испытаний по проверке кривой «НАПРЯЖЕНИЕ-ВРЕМЯ».

Результаты и обсуждение

Параметры приготовления образцов добавок № 1 — № 6, а именно частота и соотношение массы шаров и массы реагентов ($m_{ш}/m_p$) были выбраны с учетом данных, полученных ранее [8]. На первом этапе работы были приготовлены три образца добавки № 1 — № 3, параметры процесса смешивания приводятся в табл. 1. Данные образцы были приготовлены с целью выяснения влияния размера стальных шаров на ключевые электрофизические параметры варисторов. В процессе работы были проведены исследования фракционного состава и удельной поверхности образцов добавки № 1 — № 3. Затем с указанными образцами добавки были изготовлены варисторы и проведены исследования их электрофизических параметров.

Результаты исследования фракционного состава образцов № 1 — № 3 представлены на рис. 1.

На основании приведенных данных можно сказать, что при увеличении диаметра шаров и неизменности остальных параметров происходит уменьшение количества частиц размером до 20 мкм с 65% (кривая 1) до 35% (кривая 3). Анализ результатов измерения удельной поверхности образцов, приведенных в табл. 2, показывает, что удельная поверхность уменьшается с ростом диаметра используемых в процессе перемешивания шаров. При этом анализ кривых распределения поверхности в зависимости от размера пор, которые приводятся на рис. 2, показывает, что образец № 3 существенно отличается от образцов

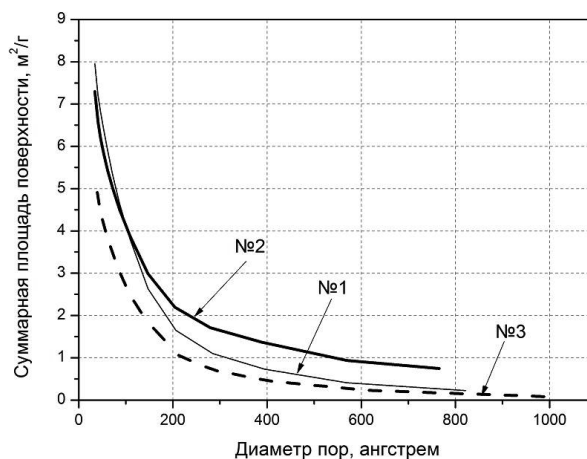


Рис. 2. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для образцов № 1, № 2, № 3 шестикомпонентной добавки.

№ 1 и № 2. Таким образом, можно утверждать, что размер шаров оказывает влияние на распределение частиц образцов добавки по размеру или на эффективность измельчения и удельную поверхность вышеупомянутых частиц, включая распределение в зависимости от размера пор, что подтверждается литературными данными [2, 6].

На основании данных электрофизических измерений варисторов, изготовленных с образцами добавки № 1 — № 3, приведенных в табл. 2, можно утверждать, что такие параметры как градиент U_{1mA} , коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 , а также пропускная способность уменьшаются с увеличением диаметра используемых шаров. Соотношение U_{1mA}/U_{500A} демонстрирует максимум в случае образца № 2. При этом полученные данные согласуются с результатами предыдущей работы [8]. Более низкая удельная поверхность образца добавки соответствует более низкой нелинейности и приводит к ухудшению пропускной способности варисторов.

Для выяснения зависимости ключевых электрофизических параметров варисторов от материала используемых шаров и барабанов были изготовлены образцы добавки № 4 — № 6 (см. табл. 1). Далее были проведены исследования фракционного состава и удельной поверхности образцов добавки № 4 — № 6. Затем с указанными образцами добавки были изготовлены варисторы и проведены исследования их электрофизических параметров.

Результаты исследования фракционного состава образцов № 4 — № 6 представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что образец № 5 имеет максимальную долю частиц размером до 20 мкм, а наибольший размер не превышает 80 мкм. Образец № 4 имеет долю частиц с размером до 20 мкм — 55%. Образец № 6 имеет наименьшую долю частиц с размером до 20 мкм — 45%.

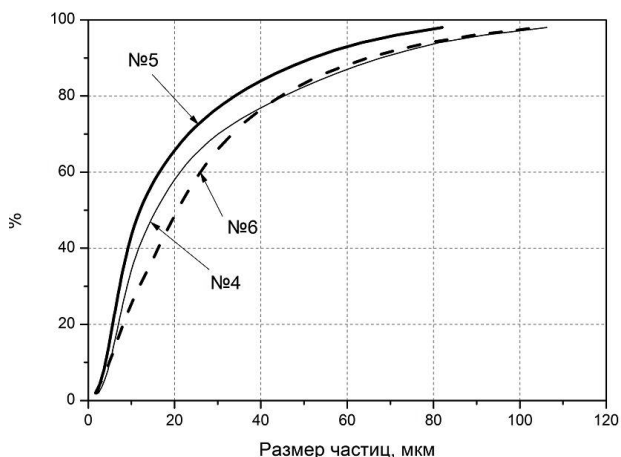


Рис. 3. Фракционный состав образцов № 4, № 5, № 6 шестикомпонентной добавки.

Результаты измерения удельной поверхности образцов добавки № 4 — № 6 по методу БЭТ по адсорбции азота, приводятся в табл. 2, кривые распределения поверхности в зависимости от размера пор — на рис. 4.

Вышеприведенные результаты по измерению удельной поверхности и изучению фракционного состава показывают, что образцы добавки № 4 и № 6 мало отличаются друг от друга, при этом образец № 5 имеет максимальную удельную поверхность. Данные по распределению поверхности в зависимости от размера пор, представленные на рис. 4, также близки для образцов № 4 и № 6, особенно в области 0—200 ангстрем.

Видно, что качественная зависимость таких параметров частиц добавки как удельная поверхность и фракционный состав (доля частиц с размером до 20 мкм) от диаметра шаров в случае использования шаров из ZrO_2 аналогична зависимости вышеуказанных параметров от диаметра стальных шаров (образцы № 1 — № 3). Зависимость тех же самых параметров от соотношения

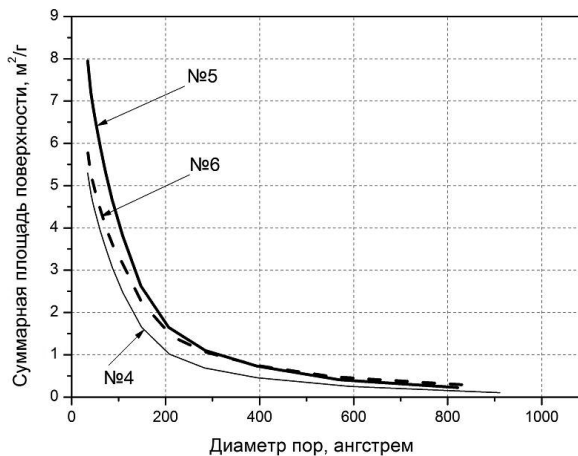


Рис. 4. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для образцов № 4, № 5, № 6 шестикомпонентной добавки.

$m_{ш}/m_p$ (образцы № 4 и № 5, табл. 1), качественно повторяет зависимость, обнаруженную ранее [8], т.е. с увеличением этого соотношения в случае использования керамических шаров из оксида циркония увеличивается удельная поверхность и доля частиц с размером до 20 мкм.

Что касается зависимости основных электрофизических параметров от соотношения $m_{ш}/m_p$, то в этом случае качественный характер зависимости в случае использования шаров из различных материалов также совпадает с данными, полученными ранее [8]. С увеличением соотношения $m_{ш}/m_p$ в диапазоне 0,25—0,5 увеличиваются коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 , градиент U_{1mA} , соотношение U_{1mA}/U_{500A} и пропускная способность.

Сравнение результатов измерения удельной поверхности и фракционного состава для образцов № 1 и № 5, которые имеют одинаковые параметры процесса смешивания компонентов добавки (см. табл. 1), но отличаются только материалом используемых шаров, показало, что вышеуказанные образцы имеют практически

Таблица 2

Зависимость электрофизических свойств варисторов от параметров процесса приготовления образцов шестикомпонентной добавки

№ Образца	1	2	3	4	5	6
Поверхность по БЭТ, м ² /г	7,95	7,55	5,85	5,33	7,75	5,10
U_{1mA}/U_{500A}	0,67	0,68	0,65	0,67	0,72	0,68
α_1	63	59	42	75	85	45
α_2	65	53	44	79	89	61
Градиент — U_{1mA} , Вольт/см	2220	2040	1850	1700	1890	1740
% выдержавших испытания на пропускную способность	100	100	90	85	100	90

одинаковую удельную поверхность (см. табл. 2) и очень близкий фракционный состав. При этом основные электрофизические параметры, а именно, коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 , градиент $U_{1\text{mA}}$, соотношение $U_{(1\text{mA})}/U_{(500\text{A})}$ очень сильно отличаются (см. табл. 2). Пропускная способность варисторов приготовленных с использованием образцов добавки № 1 и № 5 при этом одинаковая и составляет 100% (см. табл. 2).

Заключение

На основании анализа полученных данных можно заключить, что такие электрофизические свойства варисторов как коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 , градиент $U_{1\text{mA}}$, пропускная способность и соотношение $U_{(1\text{mA})}/U_{(500\text{A})}$ зависят от диаметра шаров используемых в процессе смешивания исходных компонентов. Качественный характер зависимости идентичен для стальных и керамических шаров на основе ZrO_2 .

Обнаружены следующие качественные закономерности: увеличение диаметра шаров при приготовлении добавки приводит к уменьшению коэффициентов нелинейности α_1 и α_2 , уменьшению градиента $U_{1\text{mA}}$ и пропускной способности; увеличение соотношения $m_{\text{ш}}/m_{\text{р}}$ в диапазоне 0,25–0,5 в случае шаров из оксида циркония приводит к увеличению соотношения $U_{1\text{mA}}/U_{500\text{A}}$, пропускной способности, коэффициентов нелинейности α_1 и α_2 , а также градиента $U_{1\text{mA}}$, что соответствует ранее выявленным закономерностям [8].

Установлено, что материал шаров, используемых при приготовлении добавки, оказывает значи-

тельное влияние на электрофизические свойства варисторов. Такие ключевые параметры как $U_{1\text{mA}}/U_{500\text{A}}$ и коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 в случае использования керамических шаров из ZrO_2 существенно выше, чем в случае использования стальных шаров. При этом удельная поверхность частиц добавки и фракционный состав для вышеуказанных образцов практически идентичны. Для объяснения столь существенных отличий необходимо провести дополнительные исследования.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. ГК № 16.526.12.6015 от 11.10.2011 г.

Литература

1. Greuter F., Blatter G. // Semiconductor Science and Technology. 1990. V. 5. P. 110
2. Глот А.Б. Неомическая оксидная керамика. — Днепропетровск: ДГУ, 1989
3. Валеев Н.С., Квасков В.Б. Нелинейные металлооксидные полупроводники. — М.: Энергоиздат, 1983.
4. Inada M. // Japanese Journal of Applied Physics 1980. V. 19, No. 3. P. 409
5. Eda K. // IEEE Electrical Insulation Magazine. 1989. V. 5. No. 6. P. 28
6. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков. — М.: Энергия, 1976.
7. ГОСТ Р 52725–2007. Ограничители перенапряжений нелинейные для электроустановок переменного тока напряжением от 3 до 750 кВ. Общие технические условия.
8. Лопаткин С.В., Власов В.В., Данилов А.Г., Данилов Б.Г., Кручинин М.А. // Успехи прикладной физики. 2013. Т. 1. С. 128.

Influence of the balls' size and material using during mixing of source materials on electrophysical properties of zinc oxide varistors.

S.V. Lopatkin¹, V.V. Vlasov², A.G. Danilov¹, B.G. Danilov¹, and M.A. Kruchinin²

¹Electro Silicons, Ltd.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: lopatkinsv@mail.ru

²Fenix, Inc.

a/p 279, Novosibirsk, 630088, Russia

E-mail: vvv@fenix-88.ru

In this work studied the influence such ball milling parameters of multicomponent additive (the mixture of Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , MnO_2 , SiO_2) producing as ball material, ball size and the balls' mass to components' mass ratio on some electrophysical properties of zinc oxide varistors with multicomponent additive as nonlinearity factor, gradient, energy capacity and $U_{1\text{mA}}/U_{500\text{A}}$ ratio.

PACS: 84.32.Ff

Keywords: varistor, balls' size and material, milling parameters, energy capacity.