

УДК 661.847.92

РАЗРАБОТКА ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZnO С ПЛОТНОСТЬЮ ТОКА УТЕЧКИ МЕНЕЕ 1 мкА/см²

© 2019 г. Е. Л. Тихомирова¹, *, Ю. А. Савельев¹, О. Г. Громов¹

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук”, Россия, 184209 Мурманская обл., Апатиты, Академгородок, 26а

*e-mail: tikhomirova@chemy.kolasc.net.ru

Поступила в редакцию 20.06.2018 г.

После доработки 07.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Проведены исследования по определению массового соотношения оксидных добавок, обеспечивающего получение в системе ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Al₂O₃–Co₃O₄ высоковольтной керамики с плотностью тока утечки <1 мкА/см² при содержании ZnO 90 мас. %. Керамика, полученная с соотношением оксидных добавок Bi₂O₃ : Sb₂O₃ : Al₂O₃ : Co₃O₄ = 0.25 : 0.17 : 1.4 : 1.4, имеет высокое значение коэффициента нелинейности $\alpha = 69$, низкую плотность тока $I_{\text{ут}} = 0.4$ мкА/см² и величину напряжения пробоя $U_b = 4.1$ кВ/мм.

Ключевые слова: высоковольтная керамика, ZnO, оксидные добавки, метод ускоренного сжигания, спекание, варисторные свойства

DOI: 10.1134/S0002337X19030151

ВВЕДЕНИЕ

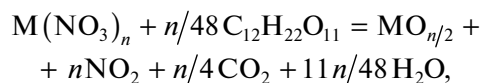
Варисторы (нелинейные резисторы) используют для защиты приборов и оборудования от коммутационных и грозовых перенапряжений. Основные свойства варисторов: U_b – напряжение пробоя, α – коэффициент нелинейности, $I_{\text{ут}}$ – плотность тока утечки.

Варисторы производят из керамики на основе ZnO с добавками оксидов легирующих элементов: Bi, Co, Si, Sb, Mn, Al, Cr, Ni. Процесс получения варисторной керамики состоит из следующих стадий: синтез керамического порошка → прессование → спекание при 900–1200°C.

В промышленном масштабе варисторная керамика производится с $U_b = 0.2$ – 0.5 кВ/мм [1]. Для защиты миниатюрных электронных устройств и высоковольтных линий электропередач нужна керамика с $U_b \geq 3$ кВ/мм. При этом $I_{\text{ут}}$ должна быть как можно ниже (<1 мкА/см²) [2].

Варисторные свойства керамики зависят от состава, метода синтеза керамического порошка и условий спекания. Повысить U_b можно при использовании наноразмерного керамического порошка с гомогенным распределением легирующих оксидов. В настоящее время возрастающее внимание уделяется синтезу наноразмерных керамических порошков методом сжигания [3, 4], основанному на экзотермической восстанови-

тельно-окислительной реакции между нитратами цинка и легирующих элементов (окислители) и топливом (восстановитель):



где n – валентность М.

В работе [5] этим методом синтезирован керамический порошок в системе ZnO–Bi₂O₃–Sb₂O₃–Al₂O₃–Co₃O₄ с содержанием ZnO 90 мас. %. В качестве исходных материалов использовали Zn(NO₃)₂ · 6H₂O, Bi(NO₃)₃ · 5H₂O, Al(NO₃)₃ · 9H₂O, Co(NO₃)₂ · 6H₂O, раствор Sb₂O₃ в винной кислоте; топливом служил коммерческий сахарный песок. Исходные компоненты при массовом соотношении оксидных добавок Bi₂O₃ : Sb₂O₃ : Al₂O₃ : Co₃O₄ = 1.0 : 0.7 : 1.2 : 0.72 засыпали в фторопластовый стакан, который помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 200°C, выдерживали в течение 40 мин и извлекали для охлаждения на воздухе. Продукт сжигания измельчали и прокаливали в муфельной печи при температуре 700°C в течение 1 ч с получением нанокристаллического порошка. Керамика, полученная из этого порошка спеканием при 975°C с изотермической выдержкой 2 ч, имеет $U_b = 4.5$ кВ/мм, $\alpha = 50$, $I_{\text{ут}} = 1.1$ мкА/см².

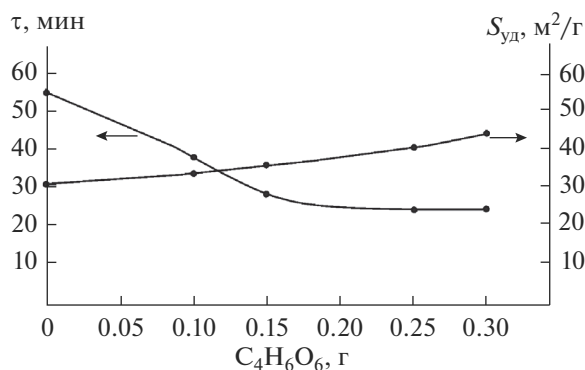


Рис. 1. Зависимости времени полного растворения τ и удельной поверхности $S_{уд}$ от содержания добавки $C_4H_6O_6$.

В работе [6] для синтеза керамического порошка в системе $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Al_2O_3-Co_3O_4-NiO$ с содержанием ZnO 75 мас. % использован метод ускоренного сжигания. Исходные компоненты при массовом соотношении оксидных добавок $Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : Al_2O_3 : Co_3O_4 : NiO = 1.0 : 0.69 : 1.00 : 0.65 : 0.08$ и сахарный песок растворяли в дистиллированной воде в стеклянном термостойком стакане на магнитной мешалке при температуре $60^\circ C$. Стакан с раствором помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до $500^\circ C$, выдерживали 10 мин, извлекали из муфеля и охлаждали до комнатной температуры. Продукт сжигания измельчали и прокаливали в муфельной печи при температуре $700^\circ C$ в течение 1 ч с получением нанокристаллического порошка. Керамика из этого порошка, полученная спеканием таблеток при $975^\circ C$ с изотермической выдержкой 4 ч, имеет $U_b = 4.2$ кВ/мм, $\alpha = 54$, $I_{ут} = 0.2$ мкА/см². Преимуществом данной керамики является низкая величина плотности тока утечки, а недостатком — пониженное содержание оксида цинка, являющегося самым дешевым компонентом в составе керамики.

Цель работы — определение оптимального соотношения оксидных добавок для получения высоковольтной керамики с содержанием ZnO 90 мас. % и плотностью тока утечки < 1 мкА/см² при синтезе наноразмерного керамического порошка методом ускоренного сжигания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы высоковольтной варисторной керамики получали в системе $ZnO-Bi_2O_3-Sb_2O_3-Al_2O_3-Co_3O_4$ с содержанием ZnO 90 мас. %.

Синтез 5 г керамического порошка осуществляли по методике, изложенной в работе [6], с нижеследующим уточнением. Время полного растворения исходных компонентов по данной ме-

тодике составляет 54–55 мин. Нами проведены исследования по влиянию на время растворения и удельную поверхность синтезированного керамического порошка добавки в исходную смесь винной кислоты $C_4H_6O_6$. Из рис. 1 следует, что добавка винной кислоты способствует уменьшению времени полного растворения τ и увеличению удельной поверхности $S_{уд}$ керамического порошка. Оптимальная добавка винной кислоты принята равной 0.25 г, при этом $\tau = 26$ мин, $S_{уд} = 39$ м²/г. Все последующие синтезы керамических порошков проводили с указанной добавкой винной кислоты.

Для получения керамического образца 1 г синтезированного порошка прессовали на гидравлическом прессе с усилием 80 кН в таблетку диаметром 20 мм. Спекание таблетки осуществляли при $975^\circ C$ с изотермической выдержкой 5 ч со скоростью нагрев $10.8^\circ C/мин$ с последующим охлаждением до $700^\circ C$ со скоростью $2^\circ C/мин$, затем вместе с печью до комнатной температуры.

Измерение удельной поверхности $S_{уд}$ керамического порошка проводили методом термической десорбции азота на лабораторном электронном измерителе удельной поверхности и пористости Flow Sorb II 2300. Коэффициент нелинейности α рассчитывали по формуле: $\alpha = 0.19(\lg U_2/U_1)^{-1}$, где U_1 — напряжение на таблетке при плотности тока 1 мА/см², а U_2 — напряжение на таблетке при плотности тока 1.55 мА/см². Напряжение пробоя U_b (кВ/мм) вычисляли путем деления U_1 на толщину таблетки h (мм). Плотность тока утечки $I_{ут}$ (мкА/см²) определяли при напряжении на таблетке $U = 0.75 U_b$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 (образец 1) представлены значения варисторных свойств полученной исходной керамики К-90 с массовым соотношением оксидных добавок $Bi_2O_3 : Sb_2O_3 : Al_2O_3 : Co_3O_4 = 1.0 : 0.7 : 1.2 : 0.72$. Видно, что она имеет относительно низкий коэффициент нелинейности и повышенную плотность тока утечки.

Для определения оптимального соотношения оксидных добавок, способствующего повышению коэффициента нелинейности и понижению плотности тока утечки, было исследовано влияние каждой оксидной добавки на варисторные свойства керамики К-90. Для этого коэффициент пропорциональности одной оксидной добавки уменьшали или увеличивали на 50% (“–” и “+” при указании состава образцов в табл. 1). Полученные значения варисторных свойств сопоставляли с исходными (табл. 1).

Установлено, что:

— повышению U_b способствует увеличение содержания оксидов алюминия и кобальта или уменьшение содержания оксидов висмута и сурьмы;

Таблица 1. Варисторные свойства керамики К-90 в зависимости от коэффициента пропорциональности конкретной оксидной добавки

Состав	Соотношение компонентов				Свойства			
	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Al_2O_3	Co_3O_4	U_b , кВ/мм	α	I_{yt} , мкА/см ²	h , мм
К-90	1.0	0.7	1.2	0.72	4.1	37	4.5	1.0
К-90-Sb –	»	0.35	»	»	4.7	40	2.1	1.0
К-90-Sb +	»	1.05	»	»	4.5	20	3.0	1.03
К-90-Co –	»	»	»	0.36	3.6	36	10	1.01
К-90-Co +	»	»	»	1.08	5.0	22	4.5	1.0
К-90-Al –	»	»	0.60	»	2.7	28	3.0	0.92
К-90-Al +	»	»	1.80	»	4.1	30	1.5	1.04
К-90-Bi –	0.5	»	»	»	3.8	50	1.0	1.05
К-90-Bi +	1.5	»	»	»	2.75	40	5.0	0.96

Таблица 2. Зависимость свойств керамики К-90 от соотношения оксидных добавок

Образец	Соотношение компонентов				Свойства			
	Bi_2O_3	Sb_2O_3	Al_2O_3	Co_3O_4	U_b , кВ/мм	α	I_{yt} , мкА/см ²	h , мм
1	1.0	0.7	1.2	0.72	4.1	37	4.5	1.00
2	0.5	0.45	1.2	1.0	3.4	53	1.7	1.00
3	0.43	0.30	1.4	1.0	4.0	51	0.9	1.02
4	0.36	0.25	1.4	1.4	3.8	50	0.9	0.99
5	0.36	0.25	1.2	1.2	3.7	54	0.3	0.99
6	0.25	0.17	1.2	1.4	3.2	54	0.5	0.98
7	0.25	0.17	1.4	1.4	4.1	69	0.4	0.99
8	0.25	0.17	1.6	1.4	4.2	70	1.8	1.01
9	0.25	0.17	1.4	1.6	3.9	83	1.0	1.00

– повышению α способствует увеличение содержания оксида алюминия или уменьшение содержания оксидов висмута, сурьмы и кобальта;

– уменьшению I_{yt} способствует увеличение содержания оксидов алюминия и кобальта или уменьшение содержания оксидов висмута и сурьмы.

– возрастанию плотности керамики, о чем можно косвенно судить по толщине таблетки h , способствуют уменьшение содержания оксида алюминия и увеличение содержания оксида висмута.

С учетом полученных данных проведены исследования по получению образцов керамики К-90 с уменьшением содержания оксидов висмута и сурьмы и одновременным повышением содержания оксидов алюминия и кобальта. Результаты исследований представлены в табл. 2. Установлено, что снижение содержания оксидов висмута и сурьмы способствует увеличению коэффициента нелинейности и уменьшению плотности

тока утечки. При дополнительном варьировании содержания оксидов алюминия и кобальта найдено, что минимальное значение $I_{yt} = 0.3$ мкА/см² достигается при соотношении оксидных добавок $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 0.36 : 0.25 : 1.2 : 1.2$ (табл. 2, образец 5). При этом $\alpha = 54$. Максимальное значение $\alpha = 83$ достигается при соотношении оксидных добавок $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 0.25 : 0.17 : 1.4 : 1.6$ (табл. 2, образец 9). При этом $I_{yt} = 1.0$ мкА/см². Соотношение оксидных добавок $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{Sb}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Co}_3\text{O}_4 = 0.25 : 0.17 : 1.4 : 1.4$ (табл. 2, образец 7) принято за оптимальное. Полученная с этим соотношением керамика имеет высокое значение $\alpha = 69$, низкую $I_{yt} = 0.4$ мкА/см² и хорошую величину $U_b = 4.1$ кВ/мм.

В табл. 3 представлены результаты исследования зависимости свойств варисторной керамики от содержания ZnO при оптимальном соотношении оксидных добавок. Видно, что повышение содержания ZnO на 2.5 мас. % вызывает резкое

Таблица 3. Зависимость свойств варисторной керамики от содержания ZnO при оптимальном соотношении оксидных добавок

Состав	Соотношение компонентов				Свойства			
	Bi ₂ O ₃	Sb ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Co ₃ O ₄	U _b , кВ/мм	α	I _{yt} , мкА/см ²	h, мм
К-90*	0.25	0.17	1.4	1.4	4.1	69	0.4	0.99
К-92.5	»	»	»	»	3.3	32	3.0	0.97
К-87.5	»	»	»	»	4.8	58	0.6	1.05

* Образец 7 из табл. 2.

увеличение плотности тока утечки — до 3 мкА/см² и снижение коэффициента нелинейности до 32, немного увеличивается плотность керамики. С уменьшением содержания ZnO на 2.5 мас. % существенно увеличивается напряжение пробоя — до 4.8 кВ/мм, снижаются коэффициент нелинейности и плотность керамики, плотность тока утечки увеличивается до 0.6 мкА/см². Отсюда следует, что керамика (мас. %): ZnO — 90, Bi₂O₃ — 1.06, Sb₂O₃ — 0.74, Al₂O₃ — 4.10, Co₃O₄ — 4.10 имеет наилучшие варисторные характеристики и перспективна для использования в производстве высоковольтных варисторов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены исследования по определению оптимального массового соотношения оксидных добавок для получения высоковольтной керамики в системе ZnO—Bi₂O₃—Sb₂O₃—Al₂O₃—Co₃O₄ с содержанием ZnO 90 мас. % и плотностью тока утечки <1 мкА/см². Синтез наноразмерного керамического порошка осуществляли методом ускоренного сжигания. Исходная керамика К-90 имела массовое соотношение оксидных добавок Bi₂O₃ : Sb₂O₃ : Al₂O₃ : Co₃O₄ = 1.0 : 0.7 : 1.2 : 0.72, U_b = 4.1 кВ/мм, α = 37, I_{yt} = 4.5 мкА/см².

При варьировании коэффициента пропорциональности конкретной оксидной добавки установлено, что уменьшение содержания оксидов висмута и сурьмы с одновременным повышением содержания оксидов алюминия и кобальта способствует увеличению коэффициента нелинейности и уменьшению плотности тока утечки.

Найдено оптимальное соотношение оксидных добавок: Bi₂O₃ : Sb₂O₃ : Al₂O₃ : Co₃O₄ = 0.25 : 0.17 : 1.4 : 1.4. Полученная с этим соотношением керамика состава (мас. %): ZnO — 90, Bi₂O₃ — 1.06, Sb₂O₃ — 0.74, Al₂O₃ — 4.10, Co₃O₄ — 4.10 имеет высокое значение коэффициента нелинейности α = 69, низкую плотность тока утечки I_{yt} = 0.4 мкА/см² и величину напряжения пробоя U_b = 4.1 кВ/мм.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Pillai P.C., Kelly J. Self-Assembled Arrays of ZnO Nanoparticles and Their Application as Varistor Materials // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 1572–1578.
2. Pillai P.C., Kelly J.M., McCormack D.E., Ramesh R.J. High Performance ZnO Varistors Prepared from Nanocrystalline Precursors for Miniaturised Electronic Devices // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 3926–3932.
3. Hembram K., Sivaprahasam D., Rao T.N. Combustion Synthesis of Doped Nanocrystalline ZnO Powders for Varistors Applications // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. P. 1905–1913.
4. Ianos R., Laz I., Pacurariu C., Sfirloag P. The Influence of Combustion Synthesis Conditions on the α -Al₂O₃ Powder Preparation // Mater. Chem. Phys. 2011. V. 129. P. 881–886.
5. Громов О.Г., Савельев Ю.А., Тихомирова Е.Л., Беляевский А.Т., Локшин Э.П. Оптимизация состава и режима спекания высоковольтной варисторной ZnO-керамики // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 5. С. 542–546.
6. Громов О.Г., Савельев Ю.А., Тихомирова Е.Л. Синтез варисторных порошков методом ускоренного сжигания и свойства керамики на их основе // ЖПХ. 2017. Т. 90. Вып. 8. С. 72–75.