

СВОЙСТВА ВЫСОКОВОЛЬТНОЙ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ СИНТЕЗЕ ВАРИСТОРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТОДАМИ УСКОРЕННОГО СЖИГАНИЯ

О.Г. Громов, Е.Л. Тихомирова, Ю.А. Савельев

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук"*

Проведены исследования по синтезу варисторных порошков методами ускоренного сжигания водных растворов исходных компонентов. С использованием микроволнового сжигания синтезированы варисторные порошки с удельной поверхностью $48,1 \dots 54,7 \text{ м}^2/\text{г}$, в результате чего получена высоковольтная керамика с напряжением пробоя $4,1 \text{ кВ/мм}$, коэффициентом нелинейности 46 и плотностью тока утечки $0,4 \text{ мкА/см}^2$. С применением сжигания при $500 \text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 10 мин синтезированы варисторные порошки с удельной поверхностью $48,5 \text{ м}^2/\text{г}$, в результате чего получена керамика с напряжением пробоя $4,2 \text{ кВ/мм}$, коэффициентом нелинейности 54 и плотностью тока утечки $0,2 \text{ мкА/см}^2$.

Ключевые слова: ZnO-керамика, варисторные порошки, метод сжигания, спекание, варисторные свойства.

Введение. Выпускаемые в промышленном масштабе оксидно-цинковые варисторы имеют напряжение пробоя $U_b=0,2 \dots 0,4 \text{ кВ/мм}$ [1]. Для защиты от коммутационных и грозовых перенапряжений высоковольтных линий электропередач, а также миниатюрных электронных устройств необходимы высоковольтные варисторы на основе варисторной ZnO-керамики с напряжением пробоя $2,5 \dots 3 \text{ кВ/мм}$ [2,3]. Такая керамика может быть получена при использовании наноразмерных варисторных порошков на основе оксидов цинка и легирующих элементов.

В настоящее время большое внимание уделяется синтезу наноразмерных варисторных порошков методом сжигания. В [2] для получения варисторных порошков в системе ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Co₃O₄-Cr₂O₃-MnO₂ готовили и смешивали три раствора (раствор нитратов цинка, кобальта, хрома, марганца в дистиллированной воде; раствор Sb₂O₃ в лимонной кислоте; раствор нитрата висмута в разбавленной азотной кислоте), добавляли сахарозу и нагревали при $150 \dots 250 \text{ }^\circ\text{C}$, перемешивая до сухого состояния. Продукт сжигания прокаливали в течение 1 ч при $750 \text{ }^\circ\text{C}$.

В [3] для получения варисторных порошков в системе ZnO-Bi₂O₃-Sb₂O₃-Al₂O₃-CoO-Cr₂O₃-MnO готовили раствор Sb₂O₃ в винной кислоте, исходные нитраты висмута, алюминия, кобальта, хрома и марганца в заданном соотношении засыпали во фторопластовый стакан, добавляли в

стехиометрическом количестве раствор Sb_2O_3 и сахар, стакан помещали в сушильный шкаф, предварительно нагретый до 145°C , и выдерживали в течение 40 мин. Охлажденный продукт сжигания измельчали и прокаливали в муфельной печи при температуре 700°C в течение 1 ч.

Для ускорения процесса сжигания при получении нанокристаллических порошков ZnO в [4] использован микроволновый процесс нагревания водного раствора, содержащего стехиометрические количества нитрата цинка и топлива. В этом случае происходит объемный нагрев, формируемый многочисленными точками воспламенения по всему объему раствора, в результате чего образуется однородный продукт. По сравнению с другими методами, этот метод простой, быстрый, одноступенчатый и недорогой.

Авторы работы [5] при получении порошков ZnO методом сжигания для ускорения испарения и воспламенения реакции горения раствор нитрата цинка с топливом (β -аланин, валин, акриламид) в фарфоровой чаше помещали в предварительно нагретую до 400°C электрическую печь. Реакция сжигания происходила в течение 3...25 с в зависимости от вида топлива с образованием продукта с высокой пористостью.

Сведения по использованию изложенных методов ускоренного сжигания для синтеза варисторных порошков отсутствуют.

Целью данной работы является исследование влияния процесса ускоренного сжигания раствора исходных компонентов при высокой температуре или микроволновом воздействии на свойства варисторных порошков и полученных из них высоковольтных керамик.

Экспериментальная часть. При использовании метода микроволнового сжигания образцы высоковольтной варисторной ZnO-керамики получали в системе $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{Sb}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Co}_3\text{O}_4$ с содержанием ZnO 90 мас.% (К-90) и 70 мас.% (К-70) при массовом соотношении оксидных добавок $\text{Bi}_2\text{O}_3: \text{Sb}_2\text{O}_3: \text{Al}_2\text{O}_3: \text{Co}_3\text{O}_4 = 1,0:0,7:1,2:0,72$. Варисторные порошки синтезировали следующим образом. Нитраты цинка, висмута, алюминия, кобальта в стехиометрических количествах и топливо (сахар) растворяли в дистиллированной воде в стеклянном однолитровом стакане на магнитной мешалке при температуре 60°C . Количество исходных веществ вычисляли из расчета получения 5 или 10 г конечного продукта, объем воды для растворения составлял 1 мл на получение 1 г варисторного порошка. Расход сахара был равен 2,25; 2,5; 3,0 г на 5 г продукта и 6 г на 10 г продукта. В полученный прозрачный раствор добавляли стехиометрическое количество оксида сурьмы в винной кислоте и обрабатывали его в бытовой микроволновой печи (Samsung M 1920NR, microwave 1000W) при заданной мощности. При этом раствор обезвоживался, кипел, вспенивался и воспламенялся. Пламя сохранялось около 1 минуты, а процесс сжигания протекал

за 3...3,5 мин. В результате образовывался объемистый, пенообразный продукт, который занимал половину (5 г конечного продукта) или весь (10 г конечного продукта) объем стакана. В ходе разработки условий синтеза порошка меняли мощность микроволновой печи и расход сахара, процесс сгорания проводили в одну и две ступени. При двухступенчатом процессе после вспенивания раствора микроволновую печь выключали, делали выдержку до полного удаления из печи выделившегося NO_2 , после чего вновь включали микроволновую печь на 3 мин. С целью удаления примеси углерода продукт сжигания измельчали в агатовой ступке и прокаливали в муфельной печи при температуре 700°C с изотермической выдержкой 1 ч.

Образцы высоковольтной варисторной ZnO-керамики получали методом сжигания при повышенной температуре в системе $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Co}_3\text{O}_4\text{-NiO}$ с содержанием ZnO 75 мас.% (К-75), 80 мас.% (К-80) и 85 мас.% (К-85) при массовом соотношении оксидных добавок $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:Sb}_2\text{O}_3\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Co}_3\text{O}_4\text{:NiO} = 1,0\text{:}0,69\text{:}1,00\text{:}0,6\text{:}0,08$. Водный раствор исходных компонентов готовили так же, как для микроволнового сжигания. Стакан с раствором помещали в муфельную печь, предварительно нагретую до 500°C , выдерживали 10 мин, извлекали из муфеля и охлаждали до комнатной температуры. Полученный пенообразный продукт растирали в ступке и прокаливали при 700°C в течение 1 ч.

Для получения образцов керамик из синтезированных варисторных порошков на гидравлическом прессе с усилием 6 т прессовали таблетки диаметром 20 мм и весом 1 г. Спекание таблеток осуществляли при 975°C с изотермической выдержкой 4, 5, 6 ч со скоростью нагрева $10,8^\circ\text{C}/\text{мин}$ и скоростью охлаждения $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ до 700°C с последующим охлаждением вместе с печью.

Измерение удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ керамического порошка проводили методом термической десорбции азота на лабораторном электронном измерителе удельной поверхности и пористости Flow Sorb II 2300. Содержание углерода определяли методом сжигания навески образца в токе кислорода с последующей инфракрасной адсорбцией углекислого газа на анализаторе ELTRA CS 2000. Коэффициент нелинейности рассчитывали по формуле: $\alpha = 0,19(\lg V_2/V_1)^{-1}$, где V_1 – напряжение на таблетке при плотности тока $1 \text{ мА}/\text{см}^2$, а V_2 – напряжение на таблетке при плотности тока $1,55 \text{ мА}/\text{см}^2$. Напряжение пробоя U_b (кВ/мм) вычисляли путем деления V_1 на толщину таблетки h (мм). Плотность тока утечки $I_{\text{ут}}$ (мкА/см²) определяли при напряжении на таблетке $V = 0,75U_b$.

Результаты и их обсуждение

Метод микроволнового сжигания. Экспериментальные результаты по удельной поверхности ($S_{\text{уд}}$) варисторных порошков, полученных микроволновым

сжиганием, и варисторным свойствам керамик (напряжение пробоя U_b , коэффициент нелинейности α , плотность тока утечки $I_{ут}$) представлены в табл. 1.

Варисторный порошок К-90. Установлено, что при мощности микроволновой печи 450 Вт имеет место частичное спекание частиц порошка со значительным уменьшением удельной поверхности. Применение двухступенчатого процесса и уменьшение расхода сахара повышают $S_{уд}$. Вес варисторного порошка, полученного после прокалики при 700°C, меньше теоретического на 3,4...8,8%. Это объясняется тем, что в данном случае образующийся пенообразный продукт сильно прилипает к поверхности в нижней части стакана и трудно счищается. Содержание остаточного углерода в порошке находится в интервале 0,06...0,10 мас.%, хотя в продукте сжигания содержание углерода составляет 7 мас.%. Высокое значение удельной поверхности порошка 33,1...48,1 м²/г объясняется тем, что по данным электронной микроскопии, частицы представляют собой чешуйки, на которых располагаются оплавленные сферические частицы диаметром 200...300 нм.

Варисторная керамика К-90. Керамика имеет хорошее напряжение пробоя 3,7...4,6 кВ/мм, но пониженный коэффициент нелинейности (35...49) и повышенное значение плотности тока утечки (3...8 мкА/см²). Установлено, что применение двухступенчатого процесса, уменьшение расхода сахара и времени спекания приводят к повышению напряжения пробоя, снижению коэффициента нелинейности и плотности тока утечки. Добавка в исходную смесь 1 мл лимонной кислоты повышает напряжение пробоя и снижает коэффициент нелинейности.

Варисторный порошок К-70. Вес варисторного порошка больше теоретического значения на 2,4...3,4%. Это можно объяснить тем, что в процессе сжигания в данном случае образуются примеси термоустойчивых оксинитратов легирующих элементов. Содержание остаточного углерода в порошке находится в интервале 0,03...0,06 мас.%, хотя в продукте сжигания содержание углерода составляет 11 мас.%. Удельная поверхность порошка равна 37,6...54,7 м²/г. Этот порошок, по сравнению с порошком К-90, содержит меньшее количество остаточного углерода и превосходит по удельной поверхности.

Таблица 1

Свойства варисторных порошков, полученных микроволновым сжиганием, и керамик

№ п/п	Вид керамики	Мощность/сахар, Вт/г	Теор. вес порошка, г	Практ. вес порошка, г	Содержание углерода, мас. %	Уд. поверхность, м ² /г	Время спекания, ч	U _б , кВ/мм	α	I _{ут} , мкА/см ²
1	К-90	450/2,5	5	4,68	0,06	33,1	3	4,3	35	5,0
2							4	3,7	47	6,0
3		300/3		4,56	0,1	42,2	3	3,7	38	8,0
4		300/3, 2 ступени		4,62	0,09	38,2	5	4,2	36	5,0
5		300/2,5		4,83	0,07	36,4	5	3,9	49	3,0
6		300/2,5+1мл лим. к-ты		4,71	0,075	34,8		4,6	44	5,0
7		300/2,5, 2 ступени		4,57	0,065	48,1		4,2	36	4,0
8		300/2,25		4,69	0,06	44,5	4,3	34	4,0	
9	К-70	450/6	5	5,17	0,03	54,7	5	4,1	45	0,5
10			10	10,12	0,05	46,3		3,9	57	1,0
11		300/6	10,14	0,04	37,6	4,1		46	0,4	
12		300/6 + 1мл HNO ₃	9,89	0,04	40,8	5,0		42	0,7	

Варисторная керамика К-70. Керамика имеет напряжение пробоя, равное 3,9...4,1 кВ/мм, хороший коэффициент нелинейности (45...57) и низкое значение плотности тока утечки (0,4...0,5 мкА/см²). При добавке в раствор исходных веществ 1 мл 70 %-ной HNO₃ напряжение пробоя повышается до 5,0 кВ/мм, коэффициент нелинейности снижается до 42, а плотность тока увеличивается до 0,7 мкА/см². Эта керамика, по сравнению с керамикой К-90, имеет практически равное напряжение пробоя, повышенное значение коэффициента нелинейности и, самое главное, низкую плотность тока утечки.

Метод сжигания при 500°C. Экспериментальные результаты по свойствам варисторных порошков, полученных сжиганием при 500°C, и керамик представлены в табл. 2. Видно, что S_{уд} зависит от состава, температуры синтеза и прокалики варисторного порошка. С увеличением содержания ZnO с 75 до 85% мас.% S_{уд} уменьшается на 24,8%, а при повышении температуры обработки с 500 до 700°C - уменьшается на 38,3% (на примере образца К-75).

Таблица 2

Свойства варисторных порошков, полученных сжиганием при 500°C, и керамик

№ п/п	Вид керамики	Уд. поверхность порошка при 500 °С, м ² /г	Уд. поверхность порошка при 700 °С, м ² /г	τ _{спек} , ч	U _б , кВ/мм	α	I _{ут} , мкА/см ²
1	К-75	75,4	46,5	4	4,2	54	0,2
2				5	4,0	52	0,3
3				6	3,8	47	0,5
4	К-80	64,5	36,3	5	3,9	49	0,7
5	К-85	56,7	30,3	5	3,6	47	0,8

Варисторные свойства полученных керамик зависят от состава и времени изотермической выдержки при спекании. При изотермической выдержке 5 ч с увеличением содержания ZnO с 75 до 85 мас.% U_б падает с 4,2 до 3,6 кВ/мм, α уменьшается с 54 до 47, I_{ут} увеличивается с 0,2 до 0,8 мкА/см². Для керамики К-75 с увеличением времени спекания с 4 до 6 ч напряжение пробоя падает с 4,2 до 3,8 кВ/мм, коэффициент нелинейности уменьшается с 54 до 47, плотность тока утечки увеличивается с 0,2 до 0,5 мкА/см². Наилучшие свойства имеет керамика К-75, полученная при изотермической выдержке 4 ч.

Заключение. Проведены исследования по получению высоковольтной варисторной керамики с применением синтеза варисторных порошков методами ускоренного сжигания растворов исходных компонентов.

Установлено, что при микроволновом сжигании раствора оптимальным является синтез варисторного порошка при мощности микроволновой печи 300 Вт. Полученная из него при температуре 975°C с изотермической выдержкой 5 ч керамика состава, мас. %: ZnO 70, Bi₂O₃ 8,29, Sb₂O₃ 5,80, Al₂O₃ 9,95, Co₃O₄ 5,96, имеет U_б = 4,1 кВ/мм, α = 46, I_{ут} = 0,4 мкА/см².

Показано, что с использованием сжигания при 500°C с изотермической выдержкой 10 мин синтезированы варисторные порошки с высокой удельной поверхностью. Из полученных из них керамик наилучшие свойства имеет керамика состава, мас. %: ZnO 75, Bi₂O₃ 7,30, Sb₂O₃ 5,05, Al₂O₃ 7,30, Co₂O₃ 4,75, NiO 0,60, спеченная при 975°C с изотермической выдержкой 4 ч: U_б = 4,2 кВ/мм, α = 54, I_{ут} = 0,2 мкА/см².

Литература

1. Analysis of High-Voltage ZnO Varistor Prepared from a Novel Chemically Aided Method / **Lihong Cheng, Guorong Li, Liaoying Zheng, et al** // J. Am. Ceram. Soc.- 2010.- V. 93, № 9.- P. 2522–2525.
2. **Hembram K., Sivaprahasam D., Rao T.N.** Combustion synthesis of doped nanocrystalline ZnO powders for varistors applications // Journal of the European Ceramic Society. - 2011. - V. 31. - P. 1905 – 1913.
3. Optimization of the Composition and Sintering Conditions of High-Voltage ZnO Varistor Ceramics / **O.G. Gromov, Yu.A. Savel'ev, E.L.Tikhomirova, et al** // Inorganic Materials.- 2017.- V. 53, № 5. - P. 536–539.
4. **Nehru L.C. and Sanjeeviraja C.** Microwave-assisted combustion synthesis of nanocrystalline ZnO powders using zinc nitrate and various amount of organic fuels as reactants: influence of reactant parameters // Nano Hybrids Online: 2014-02-19 ISSN: 2234-9871. – 2014. -Vol. 6. P. 75-110.
5. **Ianos Robert, Laz Ioan, Pacurariua Comelia, Sfirloag Paula.** Aqueous combustion synthesis and characterization of ZnO powders // Materials Chemistry and Physics. -2011. - V. 129. - P. 881– 886.

*Поступила в редакцию 28.06.2017.
Принята к опубликованию 07.09.2017.*

ԱՐԱԳԸՆԹԱՑ ԱՅՐՄԱՆ ԵՂԱՆԱԿՆԵՐՈՎ ՍՏԱՑՎԱԾ ՎԱՐԻՍՏՈՐԱՅԻՆ ՓՈՇՈՒՑ ՍԻՆԹԵԶՎԱԾ ԲԱՐՁՐ ԼԱՐՄԱՆ ՎԱՐԻՍՏՈՐԱՅԻՆ ԿԵՐԱՄԻԿԱՅԻ ՀԱՏԿՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Օ.Գ. Գրոմով, Ե.Լ Տիխոմիրովա, Յու.Ա. Սավելև

Կատարված են հետազոտություններ վարիստորային փոշու սինթեզի ուղղությամբ՝ ելանյութերի ջրային լուծույթների արագընթաց այրմամբ: Միկրոալիքային այրման կիրառմամբ սինթեզված են 48,1...54,7 մ²/գ տեսակարար մակերևույթով վարիստորային փոշիներ, և ստացված է բարձր լարման կերամիկա՝ 4,1 կՎ/մմ ծակման լարումով, 46 ոչ գծայնության գործակցով և 0,4 մկԱ/սմ² հոսանքի խտության կորստով: 500 °C այրման պայմաններում 10 րոպ իզոթերմ պահմամբ, սինթեզված է վարիստորային փոշի՝ 48,5 մ²/գ տեսակարար մակերևույթով, և ստացված է 4,2 կՎ/մմ ծակման լարումով, 54 ոչ գծայնության գործակցով և 0,4 մկԱ/սմ² հոսանքի խտության կորստով կերամիկա:

Առանցքային բառեր. ZnO-կերամիկա, վարիստորային փոշի, այրման եղանակ, եռակալում, վարիստորային հատկություններ:

PROPERTIES OF HIGH VOLTAGE VARISTORIC CERAMICS AT THE SYNTHESIS OF VARISTOR POWDERS BY THE METHODS OF ACCELERATED COMBUSTION

O.G. Gromov, E.L. Tikhomirova, Yu.A. Saveliev

Studies on the synthesis of varistor powders by the methods of accelerated combustion of aqueous solutions of the initial components are carried out. By using microwave burning, varistor powders with a specific surface area of 48.1...54.7 m²/g have been synthesized, and high-voltage ceramics with a breakdown voltage of 4.1 kV/mm, a nonlinearity factor of 46, and a leakage current density of 0,4 μA/cm² have been obtained. Varistor powder with a specific surface area of 48.5 m²/g is synthesized, using incineration at 500 °C with isothermal exposure for 10 minutes

and the ceramic with a breakdown voltage of 4.2 kV/mm , a nonlinearity factor of 54, and a leakage current density of $0.2 \mu A/cm^2$ is synthesized.

Keywords: ZnO-ceramics, varistor powders, combustion method, sintering, varistor properties.