

УДК 621.315.592.4

Влияние параметров процесса перемешивания и измельчения 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 частоты вращения мельницы и соотношения массы компонентов добавки и массы шаров на 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, 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 харак-

теристики 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: соотношение массы компонентов и массы шаров и частота вращения барабанов планетарной мельницы [6].

Данная работа посвящена изучению влияния вышеуказанных параметров на пропускную способность, градиент $U_{1\text{мА}}$ (отношение напряжения при токе 1 мА через варистор к высоте варистора) и 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 шестикомпонентной 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 темпера-

Лопаткин Сергей Валерьевич, технический директор.

Данилов Александр Геннадьевич, директор.

Данилов Борис Геннадьевич, главный инженер.

ООО «Электро Силиконь»,

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 мая 2013 г.

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

туре 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 42 мм ($\pm 0,5$ мм) и высоту 28 мм ($\pm 0,2$ мм). В качестве пластификатора использовался поливиниловый спирт (концентрация после введения 1,5% масс.). Процесс смешивания проводили в плане-

тарной шаровой мельнице «Активатор-4М», оборудованной преобразователем частоты, что позволяло регулировать скорость вращения барабанов.

Всего было изготовлено восемь образцов добавки, которые были идентичны по химическому составу, общей массе смешиваемых реагентов и всем технологическим параметрам, но отличались параметрами работы планетарной мельницы, в которой производилось смешивание. Параметры процесса изготовления образцов добавки указаны в табл. 1.

Таблица 1

Параметры изготовления образцов шестикомпонентной добавки

Параметры процесса смешивания	Образец №							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Частота вращения барабанов, об/мин	1200	720	1200	720	1200	1200	1200	1200
Масса шаров / масса реагентов ($m_{ш}/m_p$)	0,75	0,75	1,04	1,04	0,78	0,52	0,26	0,13
Диаметр шаров, мм	8,7							
Материал шаров	сталь							
Время процесса, мин	5	5	5	5	5	5	5	5

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 Sorption 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). Показатели нелинейности рассчитывались исходя из вольт-амперной характеристики исследуемых варисторов. Также 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:

- 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;

- импульсная испытательная установка «ВИНИТУ-99». Предназначена для измерения остающегося напряжения на грозовом импульсе тока 8/20 мкс 500 А или U_{500} .

- испытательная установка «ГРОМ». Установка предназначена для испытаний импульсными токами большой амплитуды, испытаний в ра-

бочем режиме и испытаний по проверке кривой «НАПРЯЖЕНИЕ—ВРЕМЯ».

Результаты и обсуждение

На первом этапе работы были приготовлены четыре образцы добавки № 1—№ 4, параметры процесса смешивания приводятся в табл. 1. Данные образцы были приготовлены с целью выяснить степень влияния скорости вращения и соотношения массы шаров к массе реагентов на ключевые электрофизические параметры варисторов. В процессе работы были проведены исследования фракционного состава и удельной поверхности образцов добавки № 1—№ 4. Затем с указанными образцами добавки были изготовлены варисторы и проведены исследования их электрофизических параметров.

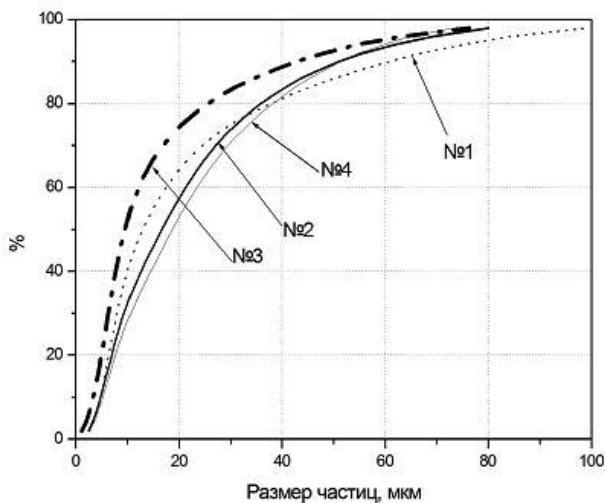


Рис. 1. Фракционный состав образцов № 1, № 2, № 3, № 4 шестикомпонентной добавки.

Результаты исследования фракционного состава образцов № 1—№ 4 представлены на рис. 1. На основании приведенных данных можно сказать, что при увеличении частоты вращения барабанов шаровой мельницы и соотношения $m_{ш}/m_p$ происходит увеличение количества частиц с размером до 20 мкм. При этом разница между образцами № 3 и № 4 значительно больше, чем между образцами № 1 и № 2. Следовательно, можно предположить, что соотношение $m_{ш}/m_p$ оказывает более сильное влияние на фракционный состав конечной смеси, нежели частота вращения барабанов. Данный вывод подтверждается результатами измерения удельной поверхности образцов, приведенными в табл. 2. и кривыми распределения поверхности в зависимости от размера пор, которые приводятся на рис. 2.

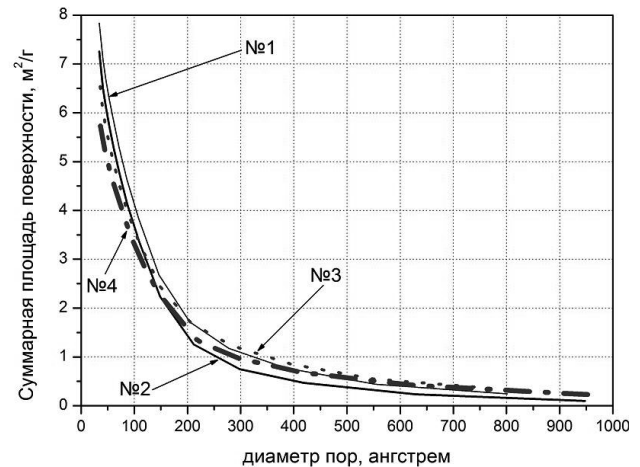


Рис. 2. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для образцов № 1, № 2, № 3 и № 4 шестикомпонентной добавки.

Таблица 2

Зависимость электрофизических свойств варисторов от параметров процесса приготовления образцов шестикомпонентной добавки для образцов № 1—№ 4

№ Образца	1	2	3	4
Поверхность по БЭТ, м ² /г	7,73	7,43	6,57	5,69
U_{1mA}/U_{500A}	0,67	0,66	0,65	0,64
α_1	65	62	53	52
α_2	68	65	54	54
Градиент — U_{1mA} , Вольт/см	2145	1975	2350	2245
% выдержавших испытания на пропускную способность	100	90	100	95

Из этих данных видно, что образцы № 1 и № 3 имеют более высокую удельную поверхность, чем образцы № 2 и № 4. При этом наибольшую удельную поверхность имеет образец № 1 с меньшим соотношением $m_{ш}/m_p$ и большей частотой вращения барабанов. Следует также отметить, что

с уменьшением соотношения $m_{ш}/m_p$ при одинаковой частоте вращения барабанов более вероятно образование агломератов частиц. Также образование агломератов более вероятно с уменьшением частоты вращения барабанов при фиксированном соотношении $m_{ш}/m_p$. Данные выводы согласуются

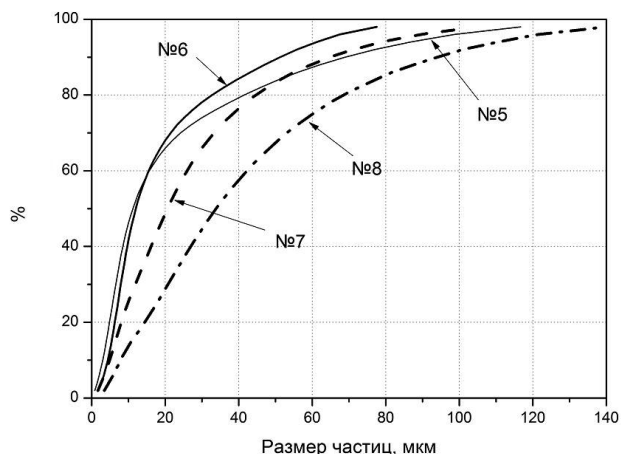


Рис. 3. Фракционный состав образцов № 5, № 6, № 7 и № 8 шестикомпонентной добавки.

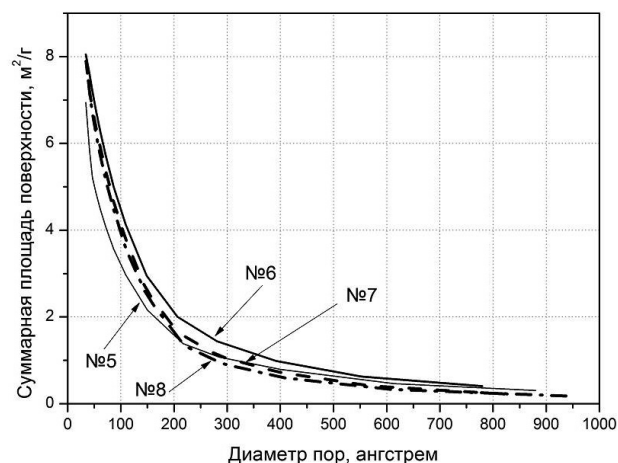


Рис. 4. Распределение поверхности в зависимости от размера пор для образцов № 5, № 6, № 7 и № 8 шестикомпонентной добавки.

с имеющимися литературными данными [6]. При этом, согласно расчетам [6], на данных частотах вращения барабанов (см. табл. 2) режим измельчения не изменяется (шары в барабанах двигаются по стенкам барабанов) и ударная составляющая измельчения может быть связана только с частотой

той столкновения шаров друг с другом, а данный параметр зависит от соотношения $m_{ш}/m_p$, т.е. чем оно выше, тем больше вклад ударной составляющей.

На основании данных электрофизических измерений варисторов, изготовленных с образцами добавки № 1—№ 4, можно утверждать, что увеличение частоты вращения барабанов и уменьшение соотношения $m_{ш}/m_p$ при приготовлении добавки приводит к увеличению нелинейности α_1 и α_2 , уменьшению градиента U_{1mA} , увеличению соотношения U_{1mA}/U_{500A} . При этом с увеличением частоты вращения барабанов пропускная способность варисторов увеличивается.

Для выяснения зависимости ключевых электрофизических параметров варисторов от соотношения $m_{ш}/m_p$ при постоянной частоте вращения барабанов были изготовлены образцы добавки № 5—№ 8 (см. табл. 1). Далее были проведены исследования фракционного состава и удельной поверхности образцов добавки № 5—№ 8. Затем с указанными образцами добавки были изготовлены варисторы и проведены исследования их электрофизических параметров.

Результаты исследования фракционного состава образцов № 5—№ 8 представлены на рис. 3. Из приведенных данных видно, что образец № 6 имеет максимальную долю частиц размером до 20 мкм и наибольший размер не превышает 80 мкм. Образец № 5 также имеет близкую к образцу № 6 долю частиц с размером до 20 мкм, но при этом имеется довольно большая доля частиц от 80 до 120 мкм. Для образцов № 7 и № 8 характерно наличие очень большого количества частиц с размером более 20 мкм: более 70% для образца № 8 и более 50% для образца № 7.

Результаты измерения удельной поверхности образцов добавки № 5 и № 8 по методу БЭТ по адсорбции азота приводятся в табл. 3, кривые распределения поверхности в зависимости от размера пор — на рис. 4.

Таблица 3

Зависимость электрофизических свойств варисторов от параметров процесса приготовления образцов шестикомпонентной добавки для образцов № 5—№ 8

№ Образца	5	6	7	8
Поверхность по БЭТ, м ² /г	6,94	8,05	7,95	8,01
U_{1mA}/U_{500A}	0,67	0,68	0,64	0,62
α_1	63	58	35	28
α_2	64	54	42	35
Градиент — U_{1mA} , Вольт/см	2140	2050	1920	1870
% выдержавших испытания на пропускную способность	100	100	85	80

Вышеприведенные результаты по измерению удельной поверхности показывают, что по данному параметру образцы добавки № 5—№ 8 мало отличаются друг от друга. Это позволяет предположить более интенсивное образование агломератов частиц при уменьшении соотношения $m_{\text{ш}}/m_{\text{р}}$ (см. табл. 3, рис. 4). Данный вывод подтверждается литературными данными [2, 6] и результатами электрофизических измерений варисторов, изготовленных с использованием образцов добавок № 5—№ 8, приведенных в табл. 3.

Уменьшение соотношения $m_{\text{ш}}/m_{\text{р}}$ при фиксированной частоте вращения барабанов приводит к уменьшению коэффициентов нелинейности α_1 и α_2 , уменьшению градиента $U_{1\text{мА}}$, а пропускная способность варисторов уменьшается. Соотношение $U_{1\text{мА}}/U_{500\text{А}}$ достигает максимума при $m_{\text{ш}}/m_{\text{р}} = 0,52$ и при дальнейшем увеличении $m_{\text{ш}}/m_{\text{р}}$ соотношение $U_{1\text{мА}}/U_{500\text{А}}$ уменьшается.

Заключение

На основании анализа полученных данных можно заключить, что существует зависимость между такими электрофизическими свойствами варисторов как коэффициенты нелинейности α_1 и α_2 , градиента $U_{1\text{мА}}$, пропускная способность и соотношение $U_{1\text{мА}}/U_{500\text{А}}$ зависят от параметров процесса смешивания добавки, а именно, частоты

вращения барабанов планетарной мельницы и соотношения массы шаров и массы реагентов.

Исходя из литературных данных и анализа результатов исследования удельной поверхности и фракционного состава образцов добавки, можно сделать предварительный вывод о том, что ключевое влияние на электрофизические свойства варисторов оказывает наличие агломератов частиц, которые образуются в процессе приготовления добавки. Для более детального анализа и установления количественных зависимостей требуются дополнительные исследования.

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.

The influence of ball milling parameters 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 rotation frequency and the balls' mass to components' mass ratio on some electrophysical properties of zinc oxide varistors. The correlation between gradient, energy capacity and $U_{1\text{мА}}/U_{500\text{А}}$ ratio of zinc oxide varistors with multicomponent additive were revealed.

PACS: 84.32.Ff

Keywords: varistor, ball milling parameters, energy capacity.

Bibliography — 7 references

Received May 15, 2013