

Варисторные композиты с положительным температурным коэффициентом сопротивления

© А.Ю. Ляшков, А.С. Тонкошкур

Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
49050 Днепропетровск, Украина
e-mail: vdnpu@yandex.ru

(Поступило в Редакцию 31 августа 2010 г.)

Разработаны варисторные композиты с положительным температурным коэффициентом сопротивления на основе металл-оксидной варисторной керамики и полиэтилена. Показана возможность регулирования классификационного напряжения таких нелинейных элементов.

Широко распространенные в устройствах защиты электрических цепей от импульсных перенапряжений металл-оксидные варисторы (МОВ) имеют отрицательный температурный коэффициент сопротивления (ТКС), что при повышении температуры является основной причиной появления S-образного участка их вольт-амперной характеристики (ВАХ), пробоя и деградации [1–3]. Одним из перспективных направлений минимизации указанных нежелательных процессов является разработка варисторных структур с положительным ТКС.

В настоящей работе приведены результаты синтеза и исследования варисторных свойств композитов, представляющих собой высококонцентрированную систему частиц высоконелинейной керамики на основе оксида цинка в полиэтиленовой матрице.

Процесс синтеза композитов во многом сходен с технологией изготовления графитополитиленовых самовосстанавливающихся предохранителей PolySwitch [4]. Исходными компонентами композита были варисторная керамика состава $ZnO-Bi_2O_3-CoO-Sb_2O_3-SnO_2-MnO-B_2O_3$ и полиэтилен низкой плотности (15803–020).

При изготовлении применялась технологическая схема, использующая операции:

- механическое дробление керамики и получение путем просеивания через сита порошка с размерами частиц не менее $10\ \mu m$;

- смешивание (перетирание) порошкообразной керамики с предварительно механически измельченным до размеров менее 1 мм полиэтиленом в фарфоровой ступке с усилием, не допускающим слипания полимера (находящегося при комнатной температуре в высокоэластичном состоянии);

- прессование шихты под давлением 100 МПа и получение образцов композитов в виде дисков толщиной порядка 1 мм;

- впрессовывание в образцы электродов из тонкой алюминиевой фольги (0.01 мм);

- прогревание при температуре плавления кристаллитов полиэтилена ($110-135^\circ C$ [5]) и давлении 0.1 МПа в течение 1 h для окончательной формовки и стабилизации механических свойств образцов. Не подвергнутые

такой обработке образцы композита имели тенденцию к расслоению при термоциклировании.

Для обеспечения варисторного участка ВАХ доля полиэтилена в композите должна быть небольшой, однако обеспечивающей механическую прочность образца. Синтезированный механически прочный композит содержал 10% mass. полимера.

На рис. 1 представлены ВАХ композита, последовательно измеренные при различных температурах. Зависимость I была измерена на образце при комнатной температуре, значения электрического тока фиксировались после установления его стационарного значения. Кривая 2 измерена после температурной тренировки (прогрева) образца при $80^\circ C$, ее сдвиг в сторону больших напряженностей электрического поля, по-видимому, обусловлен релаксацией структуры композита вследствие снятия механических напряженностей, возникших при изготовлении и перекристаллизации полимера.

Рост температуры приводит к расширению полиэтилена, который имеет коэффициент линейного расширения $(2.1-5.5) \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ C^{-1}$ [5], значительно превышающий

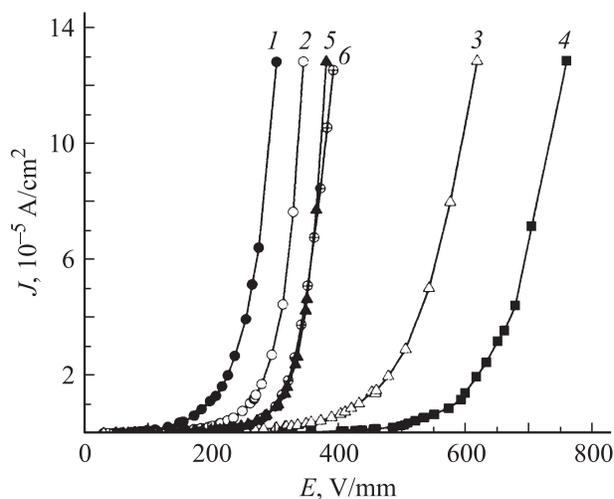


Рис. 1. Вольт-амперные характеристики композита при температуре, $0^\circ C$: 1 — 26° , 2 — 26° после прогрева до $80^\circ C$; 3 — 60° , 4 — 75° , 5 — при охлаждении до $26^\circ C$; 6 — повторное измерение при 26° .

Влияние температуры на функциональные параметры синтезированных варисторных композитов

Параметр	Температура, C°		
	26	60	75
E_c	370	592	731
β^*	11.5	7.2	10.3

аналогичный параметр для ZnO ($\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ [6]). Возникающее при этом увеличение среднего расстояния между отдельными частицами варисторной керамики ведет к разрыву части каналов протекания электрического тока (кривые 3, 4) и сдвигу ВАХ в сторону больших напряженностей электрического поля. ВАХ после остывания образца (5) также несколько смещена по отношению к исходной (2) в сторону больших напряженностей поля. Последующие измерения при комнатной температуре не приводят к изменениям ВАХ (6).

При ступенчатом повышении напряжения на образце композита наблюдается уменьшение электрического тока с течением времени. Это находится в соответствии с рассматриваемыми представлениями о расширении матрицы полиэтилена за счет разогрева композита протекающим электрическим током.

В таблице представлены значения электрического поля E_c при плотности тока через образец 10^{-4} A/sm^2 и коэффициенте нелинейности (β^* , на участке $10^{-5} - 10^{-4} \text{ A/sm}^2$) ВАХ при различных температурах.

$$\beta^* = \lg \left(\frac{J_2}{J_1} \right) / \lg \left(\frac{E_2}{E_1} \right),$$

где $J_1 = 10^{-5} \text{ A/sm}^2$ и $J_2 = 10^{-4} \text{ A/sm}^2$, E_1 и E_2 — соответствующие им напряженности электрического поля.

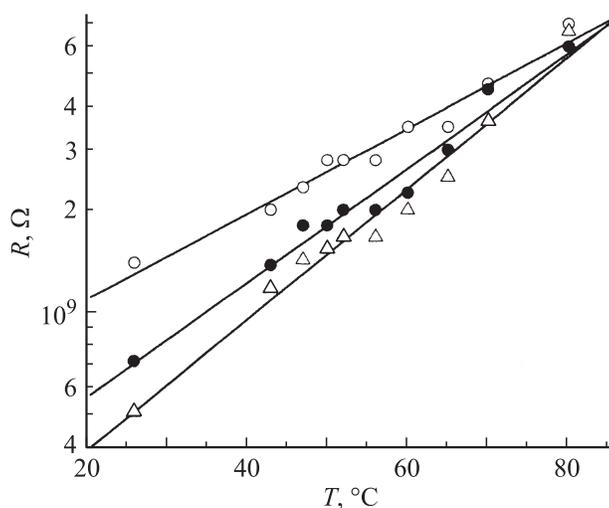


Рис. 2. Зависимости сопротивления образца от температуры окружающей среды при различной напряженности электрического поля (\circ — $E = 140$, \bullet — 180 , Δ — 200 V/mm).

Температурные зависимости сопротивления экспериментального образца при различной напряженности электрического поля представлены на рис. 2. Наблюдалось увеличение сопротивления с ростом температуры окружающей среды. Значение ТКС (α) рассчитывалось для температуры $26^\circ - 80^\circ$ в предположении линейного характера его изменения (в действительности наблюдалась зависимость $\lg R \propto T$). С ростом напряженности электрического поля значение ТКС возрастало от $\alpha = 0.07^\circ\text{C}^{-1}$ (при 140 V/mm) до 0.18°C^{-1} (при 200 V/mm).

Приведенные результаты позволяют сделать вывод о перспективности композитов, представляющих собой высококонцентрированную систему макрочастиц высококонцентрированной керамики на основе оксида цинка в полиэтиленовой матрице, для разработки варисторных элементов, обладающих повышенной защищенностью от перегревов и допускающих температурную регулировку своих функциональных параметров, в частности классификационного напряжения.

Список литературы

- [1] Валеев Х.С., Квасков В.Б. Нелинейные металл-оксидные полупроводники. М.: Энергоиздат, 1983. 160 с.
- [2] Gupta T.K. // J. Am. Ceram. Soc. 1990. Vol. 73. N 7. P. 817–1840.
- [3] Ivanchenko A.V., Tonkoshkur A.S., Makarov V.O. // J. Europ. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 3709–3712.
- [4] Degtyar'ov A.V., Tonkoshkur A.S., Lyashkov A.Yu. // Multidiscipline Modeling in Materials and Structures. VSP. 2006. Vol. 2. N 4. P. 435–441.
- [5] Поляков А.В., Дунтов Ф.И., Софиев А.Э. и др. Полиэтилен высокого давления. Научно-технические основы промышленного синтеза. Л.: Химия, 1988. 200 с.
- [6] Физико-химические свойства окислов. Справочник / Под ред. Г.В. Самсонова. М.: Металлургия, 1978. 472 с.