

На правах рукописи

**Маунг Маунг Мьинт**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА ЦИНКА С  $Sb_2O_3$ ,  $Bi_2O_3$  И ДР.**

05 17 11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук



Москва – 2007

Работа выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров в Российском химико-технологическом университете им Д И Менделеева

Научный руководитель:

кандидат технических наук, доцент  
Скидан Б С

Официальные оппоненты.

доктор технических наук, профессор  
Гринберг Е Е

кандидат технических наук,  
старший научный сотрудник  
Люцарева Л. А.

Ведущая организация: Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН

Защита состоится "28" Мая 2007 г В 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212 204 12 в РХТУ им Д И. Менделеева по адресу: 125047, г Москва, Миусская пл , д 9 в конференц-зале

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-информационном центре РХТУ им Д. И. Менделеева

Автореферат разослан "3 " Мая 2007 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета,  
Д 214.204 12  
доктор химических наук, профессор

Беляков А В

## КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** В настоящее время для защиты радиоэлектронной аппаратуры от внешних импульсных воздействий применяются различные виды экранировки, газоразрядные приборы (разрядники) и полупроводниковые ограничители напряжения (ПОН). К сожалению, разрядники не обладают необходимым быстродействием, а быстродействующие ПОН, с высокой нелинейностью вольт - амперной характеристики (ВАХ) не способны рассеивать большую мощность из-за малого объема р-п-перехода. Это обуславливает резкое уменьшение допустимого тока в импульсе, протекающем через прибор. В последнее время наиболее эффективным средством защиты аппаратуры от любых импульсных напряжений признаны оксидно-цинковые варисторы.

Электрические свойства варисторной керамики тесно связаны с составом и количеством "варисторных" оксидов – добавок, принимающих участие в создании потенциальных барьеров и структурообразовании керамики, напряженность электрического поля, протекающего через варистор, определяется размером зерен  $ZnO$  (обратно пропорционально), а проводимость варисторов в области сильных токов зависит от количества электроизолирующих пограничных слоев (межзерновой слой МЗС), толщины межзернового слоя и однородности микроструктуры.

Однако конкретные технологические параметры для получения эвтектических составов, содержащих оксиды добавок, чтобы получить достаточно высокие вольт - амперные характеристики, определить довольно сложно.

Работы, проведенные в последние годы на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д. И. Менделеева, позволили изучить влияние разных добавок на электрические и эксплуатационные характеристики варисторов.

**Цель работы.** Разработка технологических параметров с учетом влияния оксидных добавок. Получение плотных материалов с высоким значением коэффициента нелинейности ( $\beta$ ). Для этого предполагается определить, какие добавки из исследуемых влияют на образование межзернового слоя, а какие на микроструктуру. Оценить эффективность применения метода химического соосаждения в технологии варисторов.

### **Научная новизна**

1. Понижение чистоты исходного порошка ZnO увеличивает значение  $\beta$
3. Установлено, что ориентация кристаллов ZnO и создание тонких межзерновых слоев образуется в обжиге при температуре 1300°C с выдержкой 2 ч, что позволило получить высокое значение  $\beta$
4. Установлено, что при наложении электрического поля параллельно кристаллам получается значение  $\beta = 100$ , а перпендикулярно -  $\beta = 120$
5. Выявлено образование минерала тодорокита  $Mn_6O_{12}$  на составе ZnO +  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CoO,  $Mn_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $SnO_2$  при обжиге на 1150°C

### **Практическая ценность работы**

1. Выяснено влияние добавок  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$ , CoO,  $Mn_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $SnO_2$  на спекание и вольт - амперные характеристики ZnO керамики.
2. Выяснено влияние параметров обжига на свойства варисторов
3. Введение добавки CoO позволяет получить шпинель типа  $ZnCo_2O_4$ , которая может повышать дефектность зерен и, следовательно, повышать значение  $\beta$

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Изучение влияния добавок на керамические и электрофизические свойства
2. Результаты РФА, по выявлению образующихся фаз
3. Влияние чистоты оксида цинка на свойства варисторов
4. Влияние режима обжига на образование новых фаз

**Апробация работы.** Результаты работы доложены на XX международной конференции молодых ученых «Успехи в химии и химической технологии» (Москва, 2006г)

**Публикации:** По теме работы опубликованы тезисы доклада 1 на научной конференции и 1 статья

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы, цели работы и постановки исследования, экспериментальной части, а также выводов и списка литературы (79) Основное содержание изложено на 154 страницах машинописного текста и включает 65 рисунков и 23 таблиц.

### ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**В главе 1** обосновывается актуальность темы диссертации, показаны научная новизна и практическая ценность работы, сформулирована цель и определяются направления работы

**Глава 2** содержит обзор литературы, в котором представлены получение варисторов и их микроструктура, особенности ZnO варисторов, электрическая проводимость, физико-химические свойства оксидов добавок, входящих в состав варисторов, фазообразование в оксидно-цинковой керамике в процессе спекания, химическое осаждение, методы изготовления варисторов и области их применения

В данной главе также приводится влияние разных добавок на свойства варисторов. В керамическом варисторе на основе оксида цинка в качестве добавок используются чистые оксиды  $B_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $MnO$  и др К исходным материалам предъявляются высокие требования как по чистоте, так и по дисперсионному составу с целью получения однородной микроструктуры спеченного тела. Легирующие добавки, вводимые в ZnO, по-разному влияют на процесс образования микроструктуры и, следовательно, на электрические и эксплуатационные характеристики варисторов Введение  $B_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $SnO_2$  способствуют росту кристаллов, в то время как  $Sb_2O_3$ ,  $CoO$ ,  $MnO$  снижают рост кристаллов

**В главе 3 в разделах 3.1 - 3.4** представлены направления, характеристики исходных веществ и методы исследования свойств керамических варисторов

Основные направления работы включают.

- определение влияния отдельных оксидов на спекание и свойства керамики ZnO;
- изучение влияния параметров обжига на свойства варисторов,
- изучение смачиваемости легирующими добавками оксида цинка;
- изучение влияния чистоты исходного оксида цинка на свойства варисторов,
- применение метода химического соосаждения для получения ZnO-керамики.

В качестве исходных компонентов для получения варисторов использовали ZnO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CoO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> в виде порошков. Для метода химического соосаждения использовали растворимые в воде соли цинк азотнокислый 6-водный, хлорид висмута, марганец хлористый 4-водный (Марганец (II) хлорид), кобальт (II) азотнокислый 6 – водный, и аморфный высокодисперсный порошок - SiO<sub>2</sub> белая сажа БС - 120. Для того чтобы не образовался нерастворимый оксихлорид, готовили водный раствор хлорида висмута при большом избытке HCl.

Основными методами исследования при получении осадков и порошков служили дифференциальный термический (ДТА), рентгенофазовый и электронно-микроскопический анализы.

Для спеченных образцов определяли кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение гидростатическим взвешиванием, определение структуры керамики проводили на аншлифах под оптическим микроскопом и при помощи растрового электронного микроскопа.

На образцах определяли электрические свойства. коэффициент нелинейности  $\beta = \lg(I_2/I_1) / \lg(U_2/U_1)$ . Изучали смачивание ZnO добавками методом неподвижной капли.

Для исследований образцы изготавливали по стандартной керамической технологии в виде дисков  $\varnothing$  22 мм и высотой 3 - 5 мм.

**Раздел 3.5** содержит методику изготовления образцов. Осуществляли помол и перемешивание порошков ZnO и других оксидов в мельнице,

прокаливание полученной смеси при 850°C с выдержкой 2 часа, прессование образцов и спекание их при температуре 1150 - 1300°C с выдержкой 1 - 2 ч в атмосфере воздуха

**В разделе 3 6** приведено исследование влияния различных добавок на структурообразование и вольт - амперные характеристики варисторов В качестве добавок на основании обзора литературы выбраны  $B_2O_3$ ,  $SiO_2$  и  $Sb_2O_3$ , оказывающие действие на образование микроструктуры варисторов на основе  $ZnO$ , а также  $CoO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $TiO_2$  и  $SnO_2$  оказывающие влияние на электрические свойства варисторов Готовили образцы по принятой технологии, указанной выше и обжигали при температуре 1150°C с выдержкой 1 ч Необходимо было воспроизвести свойства материалов, получаемых из  $ZnO$  «ЧДА» Использовали  $ZnO$  «ЧДА», потому что в наличии был только марки ЧДА, разных стран В каждый состав вводили по новому оксиду для выяснения его влияния на  $ZnO$  керамику (составы № 1 - № 6) Начиная с состава № 7, вводили разные добавки Составы были взяты из литературы Результаты определения керамических свойств и коэффициент нелинейности  $\beta$  составов приведены в таблице 1

Таблица 1

Свойства составов

Состав	Содержание оксидов мол. %	В (%)	$P_0$ (%)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	$\beta$
1	$ZnO - 96,0 + B_2O_3 - 1,0 + SiO_2 - 3,0$	0,78	4,0	5,1	1,6
2	$ZnO - 94,0 + B_2O_3 - 3,0 + SiO_2 - 3,0$	1,20	6,0	5,0	3,1
3	$ZnO - 94,5 + B_2O_3 - 3,0 + CoO - 2,5$	1,10	6,0	5,5	10
4	$ZnO - 96,5 + B_2O_3 - 3,0 + SnO_2 - 0,5$	1,02	5,5	5,4	2,7
5	$ZnO - 96,5 + B_2O_3 - 3,0 + TiO_2 - 0,5$	0,80	4,4	5,5	1,4
6	$ZnO - 95,0 + B_2O_3 - 3,0 + Mn_2O_3 - 2,0$	0,85	4,8	5,6	4,9

7	ZnO - 91,5+ В12О3 - 3,0 + СоО - 2,5 + SiO2 - 3,0	1,00	5,2	5,2	18
8	ZnO - 92,5+ В12О3 - 3,0 + СоО - 2,5 + Mn2O3 - 2,0	1,20	5,9	4,9	30
9	ZnO - 92,0+ В12О3 - 3,0 + SiO2 - 3,0 + Sb2O5 - 2,0	1,65	8,3	5,0	пробой
10	ZnO - 92,5+ В12О3 - 3,0 + СоО - 2,5 + Sb2O5 - 2,0	1,90	10,0	5,2	пробой
11	ZnO - 89,5+ В12О3 - 3,0 + SiO2 - 3,0 + СоО - 2,5 + Mn2O3 - 2,0	0,70	3,9	5,6	40
12	ZnO - 89,0 + В12О3 - 3,0 + SiO2 - 3,0 + СоО - 2,5 + Mn2O3 - 2,0+ SnO2 - 0,5	0,72	3,8	5,3	35
13	ZnO - 89,0 + В12О3 - 3,0 + SiO2 - 3,0 + СоО - 2,5 + Mn2O3 - 2,0+ TiO2 - 0,5	0,90	4,4	4,9	27
14	ZnO - 88,5 + В12О3 - 3,0 + SiO2 - 3,0 + СоО - 2,5 + Mn2O3 - 2,0+ SnO2 - 0,5+ TiO2 - 0,5	1,00	4,8	4,8	32

Из табл. 1. видно, что с увеличением содержания В12О3 спекаемость керамики ухудшается, пористость составляет 3,9 и 6,0 %, но несколько повышается β (с 1,6 до 3,1) Из литературы известно, что В12О3 находится в МЗС Коэффициент нелинейности увеличивается вследствие того, что при повышенной температуре расплав В12О3 обеспечивает смачивание больше части кристаллов ZnO, и это ведет к увеличению β

При введении СоО значение β возрастает с 3 до 10 По-видимому, СоО образует шпинель Zn2СоО4, которую фиксирует РФА Можно предложить, что образование шпинели на поверхности зерен ZnO ведет к увеличению β за счет



наличия дефектного слоя (из литературы известно, что дефектный слой повышает значение  $\beta$ ) В составе №14 было отмечено образование шпинели типа  $\text{Co}_3\text{O}_4$  вместо  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  Это можно объяснить тем, что в составе образуется шпинель  $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ , которая покрывает поверхность зерен  $\text{ZnO}$ , что блокирует возможность взаимодействия оксида кобальта с  $\text{ZnO}$  В результате реакции окисления - восстановления образуется шпинель  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

При добавлении  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  спекание улучшается, а значение  $\beta$  остается низким (1,4 - 4,9) При введении  $\text{SiO}_2$  образуется  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ , который находится в МЗС По-видимому,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  образует эвтектическую жидкую фазу, в которой растворяются некоторые добавки, например  $\text{SnO}_2$  Это дает основание полагать, что основная часть этой добавки находится в стеклофазе По данным РФА образуется шпинель  $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$ , которая, по-видимому, также, в основном, находится в стеклофазе

При введении  $\text{CoO}$  и  $\text{SiO}_2$  образцы хорошо спекаются и имеют достаточно высокое значение  $\beta = 18$  По-видимому, в составе МЗС образуется шпинель  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , которую фиксирует РФА. Можно предложить, что шпинель образуется на поверхности зерен  $\text{ZnO}$ , что также ведет к увеличению  $\beta$  за счет наличия дефектного слоя (из литературы известно, что дефектный слой увеличивает значение  $\beta$ ).  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$  формирует в керамике фазы, преимущественно находящиеся при спекании в жидком состоянии Эта фаза способствует образованию тонких слоев на границе зерна и, следовательно, увеличивает значение  $\beta$

При добавлении  $\text{CoO}$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$   $\beta$  увеличивается до 30 Это можно объяснить, тем, что  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  образует легкоплавкую жидкость, которая хорошо смачивает зерна  $\text{ZnO}$  и, следовательно, может улучшать равномерность распределения стеклофазы Шпинель  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  может также увеличивать значение  $\beta$  (см. выше)

Состав № 11 ((мол %) ZnO (ЧДА, Россия) – 89,5+ Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 3,0 + SiO<sub>2</sub> – 3,0 + CoO – 2,5 + Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,0 (табл 1)), который содержал SiO<sub>2</sub>, CoO и Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дал самое высокое значение  $\beta = 40$ , поэтому данный состав был взят для дальнейшего исследования. Добавление SnO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> несколько уменьшают значение  $\beta$ . Это можно объяснить влиянием SnO<sub>2</sub>, который, по-видимому, повышает вязкость расплава стеклофазы, и ухудшают равномерность ее распределение, и образовавшаяся шпинель  $\beta$ -Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>, которая затрудняет рост кристаллов ZnO.

Результаты рентгенофазового анализа некоторых составов приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Результаты рентгенофазового анализа

№	Состав (мол %)	фазы			
		ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
1	ZnO - 96,0+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 1,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	
2	ZnO - 96,0+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ CoO - 2,5	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
3	ZnO - 91,5+Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0+ CoO - 2,5	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
4	ZnO - 89,5+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0+ CoO - 2,5+ Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,0	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
5	ZnO - 92,0+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0+ Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2,0	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
6	ZnO - 92,5+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> - 2,0+ CoO - 2,5	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
7	ZnO - 89,0+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0 + CoO - 2,5+ Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,0+ SnO <sub>2</sub> - 0,5	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
8	ZnO - 89,0+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0+ SiO <sub>2</sub> - 3,0 + CoO - 2,5+ Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,0+ TiO <sub>2</sub> -	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
				Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$\beta$ -Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>

	0,5				
9	ZnO - 88,5 + Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 3,0 + SiO <sub>2</sub> - 3,0 + CoO - 2,5 + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 2,0 + SnO <sub>2</sub> - 0,5 + TiO <sub>2</sub> - 0,5	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	ZnCo <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
			Mn <sub>6</sub> O <sub>12</sub>	Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	β-Mn <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>

Из табл.2., видно, что соединение Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> отмечено на рентгенограмме составов, содержащих SiO<sub>2</sub>. Также отмечено образования ZnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в виде шпинели, а в присутствии TiO<sub>2</sub> образуется шпинель Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. В составе № 8 и № 9 образуется шпинель β-Mn<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub>. На рентгенограмме состава № 9 обнаружен минерал тодорокит Mn<sub>6</sub>O<sub>12</sub>. Отсутствие некоторых добавок на рентгенограммах составов можно объяснить тем, что они могут входить в структуру.

Микроструктуры (увеличение 20000 х) некоторых составов приведены на рис 1. - 6.

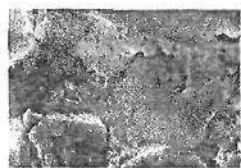


Рис.1. Микроструктура  
состав 2

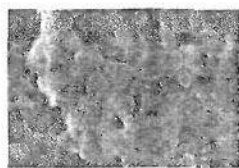


Рис.2. Микроструктура  
состав 3

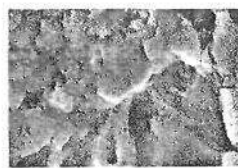


Рис.3. Микроструктура  
состав 4

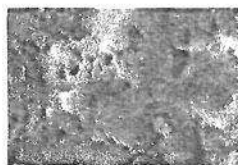


Рис.4. Микроструктура  
состав 5



Рис.5. Микроструктура  
состав 6

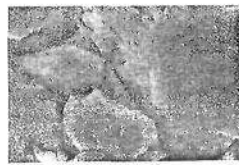


Рис.6. Микроструктура  
состав 11

На рис.1. видно, что размер зерен 8 - 9 мкм и пространство между зернами заполнено губчатой массы. Предположительно это Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>.

На рис.2. кристаллы равномерно зернистые и имеют значительно меньший размер: 1 - 1,5 мкм. Кристаллы имеют хорошо ограниченную форму

близкую к гексагональной Предполагается, что введение оксида кобальта препятствует росту кристаллов

На рис.3 видно, что кристаллы имеют неправильную, вытянутую форму. Размер кристаллов составляет  $2 \times 3 - 3 \times 6$  мкм Предполагается, что введение оксида олова несколько препятствует росту кристаллов

На рис 4 видно, что размер зерен  $5 \times 10 - 7 \times 14$  мкм и имеют неопределенную форму Предполагается, что введение оксида титана способствует росту кристаллов ZnO.

На рис 5 кристаллы имеют размер 8 - 16 мкм При этом следует отметить, что поверхности кристаллов сильно изъедены Кроме того, на многих кристаллах наблюдаются трещины. Можно полагать, что  $Mn_2O_3$  дает активную и мало вязкую жидкость, которая взаимодействует с кристаллами ZnO

Из рис.6 видно, что кристаллы ZnO имеют  $2 \times 4 - 12 \times 6$  мкм Кристаллы хорошо огранены

*В разделе 3.7* приведено исследование влияния режима обжига на свойства варисторов. Из литературы известно, что режим обжига существенно влияет на показатель  $\beta$  образцов Для исследования приняли состав № 11, который дает высокий показатель  $\beta$  и обжигали по различным режимам, приведенным в таблице 3 Полученные результаты показаны в таблице 4

Таблица 3.

Режимы обжига

режима обжига	процесс
1	образцы нагревали от комнатной температуры до $1150^{\circ}C$ со скоростью ( $375^{\circ}C/ч$ ), потом выдержка при $1150^{\circ}C$ в течение <i>1 часа</i> , далее охлаждали вместе с печью
2	аналогично режиму 1, но с выдержкой <i>2 часа</i>
3	аналогично режиму 1, но с выдержкой <i>3 часа</i> ,

4	образцы нагревали от комнатной температуры до $1200^{\circ}\text{C}$ со скоростью ( $390^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ), потом выдержка при $1200^{\circ}\text{C}$ в течение <i>1 часа</i> , далее охлаждали вместе с печью
5	аналогично режиму 4, но с выдержкой <i>2 часа</i>
6	аналогично режиму 4, но с выдержкой <i>3 часа</i>
7	образцы нагревали от комнатной температуры до $1300^{\circ}\text{C}$ со скоростью ( $425^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ), потом выдержка при $1300^{\circ}\text{C}$ в течение <i>1 часа</i> , далее охлаждали вместе с печью
8	аналогично режиму 7, но с выдержкой <i>2 часа</i>
9	аналогично режиму 7, но с выдержкой <i>3 часа</i>
10	образцы нагревали от комнатной температуры до $1150^{\circ}\text{C}$ со скоростью ( $280^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ), потом выдержка при $1150^{\circ}\text{C}$ в течение <i>2 часов</i> , далее охлаждали со скоростью ( $75^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ) до $500^{\circ}\text{C}$ и далее охлаждали вместе с печью

Таблица 4

## Свойства состава № 11

Состав (мол %) $\text{ZnO}$ (ЧДА, Россия) – 89,5 + $\text{V}_2\text{O}_5$ – 3,0 + $\text{SiO}_2$ – 3,0 + $\text{CoO}$ – 2,5 + $\text{Mn}_2\text{O}_3$ – 2,0					
режим обжига	V (%)	$\text{P}_0$ (%)	Плотность ( $\text{г}/\text{см}^3$ )	$\beta$	примечание
1	0,70	3,9	5,6	40	рабочее напряжение выше 400 В
2	1,67	9,2	5,5	24	-//-
3	1,66	8,1	4,9	30	-//-
4	1,45	7,5	5,2	22	-//-
5	1,71	8,7	5,0	20	-//-
6	0,64	3,3	5,2	33	-//-
7	1,20	5,5	4,8	23	-//-

8	1,00	5,3	5,3	100	рабочее напряжение выше 100 В
9	1,44	7,6	5,2	25	-//-
10	1,25	6,3	4,8	40	рабочее напряжение выше 400 В

Из табл.4. видно, что при обжиге по режиму № 1 и № 10 (режимы обжига приведены в табл. 3.) наблюдали высокое значение  $\beta$  (40). Это объясняется тем, что при этом режиме (1150°C) стекловидная фаза распределяется равномерно между кристаллами ZnO. Увеличение выдержки и повышением температуры обжига до 1200 - 1300°C позволяет получить кристаллы в виде пластин. Это связано с образованием большего количества жидкой стеклофазы, в которой происходит растворение и кристаллизация зерен ZnO. Однако при этом может происходить перераспределения МЗС, вследствие чего несколько уменьшается значение  $\beta$ . При обжиге по режиму № 8 и 9 отмечалось низкое рабочее напряжение образца -100 В. Состав № 11, обожженный по режиму № 8, показал очень высокие значения  $\beta = 100$ , что вызвано особой микроструктурой (рис.8). Она представлена зернами ZnO в виде тонких пластин размером 5 - 6 мкм x 30 - 50 мкм, между которыми находится стекловидная фаза толщиной около 1 мкм. При наложении электрического поля параллельно кристаллам получается значение  $\beta$  (100) и рабочее напряжение около 100В, а при наложении перпендикулярно получается  $\beta = 120$  и рабочее напряжение выше 400В.

Микроструктура некоторых составов приведена на рис 7. - 9.

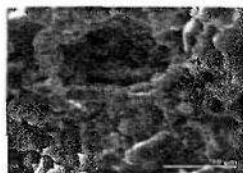


Рис.7. Режим обжига  
№ 1(x3000)

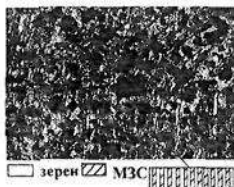


Рис.8. Режим обжига  
№ 8(x200)

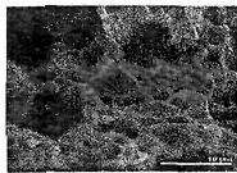


Рис.9. Режим обжига  
№ 10(x3000)

На рис 7. видно, что размер зерен около 2 -1 мкм толщиной и 5 - 10 мкм длиной Форма кристаллов близка к гексагональной и вытянута по оси С Из рис. 9. видно, что кристаллы имеют размер 5 x 8 мкм.

**В разделе 3.8.** приведено изучение влияния чистоты исходного оксида цинка на свойства варисторов Для исследования приняли состав № 11 Полученные результаты показаны в таблице 5.

Таблица 5

Свойства состава № 11

Состав (мол %) ZnO (ЧДА, Россия) – 89,5+ Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0 + SiO <sub>2</sub> – 3,0 + CoO – 2,5 + Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,0				
марка	В (%)	Π <sub>0</sub> (%)	Плотность (г/см <sup>3</sup> )	β
Ч	1,06	5,9	5,5	60
ЧДА	1,30	6,9	5,4	40
ОСЧ	1,50	8,0	5,2	40

Из табл 5 видно, что чем выше степень чистоты ZnO, тем хуже спекается материал, и меньше значение β В данном случае содержание примесей в ZnO и добавок недостаточно для образования оптимального количества жидкой фазы для спекания. ZnO (ОСЧ) имеет ~ 10 % по объему крупных зерен (~200 мкм)

**В разделе 3.9** изложены результаты смачивания ZnO добавками Из литературы известно, что для получения варисторов, с высоким значением β необходимо иметь на границах зерен тонкие сплошные слои, которые могут быть обеспечены за счет смачивания В связи с этим, провели изучение смачивания кристаллов ZnO оксидами висмута и сурьмы, которые входят в большинство составов варисторов. Они образуют расплав при низкой температуре (соответственно при 780 и 675°C). Далее было решено изучить, смачивание оксида цинка этими жидкостями с наиболее широко применяемыми видами добавок (по данным литературы) Для изучения смачивания ZnO добавками были использованы специально приготовленные подложки обожженные при температуре 1150°C из ZnO размером ø 12 мм, а

добавки в виде кубков размером 5×5×5 Содержание добавок во всех опытах составляло 5 масс %

1 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 5%
2 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 4,4%+ $\text{SiO}_2$ - 0,6%
3 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 3,95% + $\text{SiO}_2$ - 0,5% + $\text{CoO}$ - 0,55%
4 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 3,35%+ $\text{SiO}_2$ - 0,45%+ $\text{CoO}$ - 0,45%+ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - 0,75%
5 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 4,84%+ $\text{SnO}_2$ - 0,16%
6 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 4,16% · $\text{SnO}_2$ - 0,14%+ $\text{CoO}$ - 0,7%
7 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 4,04%+ $\text{SnO}_2$ - 0,14%+ $\text{CoO}$ - 0,68%+ $\text{TiO}_2$ - 0,14%
8 СОСТАВ	$\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 3,65+ $\text{SnO}_2$ - 0,12%+ $\text{CoO}$ - 0,61%+ $\text{TiO}_2$ - 0,5%+ $\text{Mn}_2\text{O}_3$ - 0,12%
9 СОСТАВ	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ в аргоне = 5%

Результаты приведены в табл 6

Таблица 6

Угол смачивания составов

Составы	Температура нагрева °С	Угол смачивания, $\theta$	$\text{Cos } \theta$
1	780	28	0,88
2	850	33	0,83
3	-	64	0,43
4	-	31	0,86
5	-	80	0,17
6	-	75	0,26
7	-	69	0,36
8	-	40	0,76
9	675	42	0,74

Из табл. 6 видно, что при введении  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  улучшается смачиваемость керамики, в то время как  $\text{CoO}$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  наоборот ухудшают смачиваемость



В литературе имеются данные, что сурьма тоже оказывает действие на  $\beta$ , поскольку образует низкотемпературную жидкую фазу В наших опытах сурьма не образовывала жидкую фазу, так как переходит из степени окисления +3 в степень окисления +4 и +5, которые имеют высокие температуры плавления. Обжиг  $Sb_2O_3$  в инертном газе (аргон) позволил получить жидкую фазу

**В разделе 3.10** показано применение метода химического соосаждения для изготовления варисторов Данный метод позволяет получить высокодисперсные порошки, которые должны спекаться при более низких температурах Кроме того, это метод позволяет получать более равномерное распределение добавок (более гомогенные смеси). В качестве исходного состава использовали (в пересчете на оксиды, мол. %)  $ZnO - 89,5$ ,  $V_2O_5 - 3,0$ ,  $SiO_2 - 3,0$ ,  $CoO - 2,5$ ,  $Mn_2O_3 - 2,0$

Метод состоял в том что, приготавливали водные растворы солей, смешивали, осаждение щавелевой кислотой в виде нерастворимых солей, которые при дальнейшем прокаливании разлагаются до оксидов Из полученных смесей оксидов готовили образцы по принятой технологии, указанной выше Образцы обжигали при  $1100^\circ C$ ,  $1150^\circ C$  и  $1200^\circ C$  в силитовой печи

В результате на полученных образцах определяли керамические свойства, микроструктуру и  $\beta$  Полученные результаты показаны в таблице 7

Таблица 7

Свойства образцов

Температура обжига, $^\circ C$	В (%)	$P_0$ (%)	Плотность ( $г/см^3$ )	$\beta$
1100	1,28	6,60	5,14	65
1150	1,58	7,71	4,81	45
1200	1,11	6,11	5,5	50

Максимальное значение открытой пористости наблюдается у образцов обожженных при 1150 °С. У образцов обожженных при 1100 °С и 1200 °С примерно одинаковые значения пористости и водопоглощения.

Приведены микроструктуры образцов (ув.15000х), температура спекания которых составила 1100°С на рис.11 и 12. Все фотоснимки для образцов при различных температурах спекания идентичны. Образцы имеют ярко выраженную однородную микроструктуру, включающую в себя поры в количестве не более 10% и зерна с хорошо различимыми границами и достаточно узким разбросом по размерам. Различие в температурах спекания (1100, 1150, 1200 °С) не влияет существенно на однородность микроструктуры.

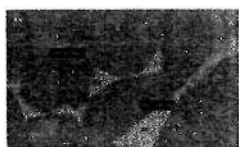


Рис.11.



Рис.12.

Данные рентгенофазового анализа после обжига оказались идентичными для всех образцов. Таким образом, до и после спекания структура оксида цинка не изменяется. Присутствие в составе легирующих добавок  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  было обнаружено, но без образования твердых растворов.

### Выводы

1. Найдено, что  $\text{CoO}$  образует на поверхности зерна  $\text{ZnO}$  шпинель  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$ , которая препятствует спеканию;  $\text{SiO}_2$  образует соединение  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4$ ; образуются шпинель  $\beta\text{-Mn}_2\text{TiO}_4$  и минерал тодорокит  $\text{Mn}_6\text{O}_{12}$ ;  $\text{SnO}_2$  может входить в МЗС. Состав ((мол. %)  $\text{ZnO}$  (ЧДА, Россия) – 89,5 +  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  – 3,0 +  $\text{SiO}_2$  – 3,0 +  $\text{CoO}$  – 2,5 +  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  – 2,0), который содержит добавки  $\text{CoO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  показал высокое значение  $\beta = 40$ .
2. Нагревание образцов осуществляли по режиму от комнатной температуры до 1300 °С со скоростью (425 °С/ч) и выдержке при 1300 °С в течение 2 ч, с

последующим охлаждением вместе с печью, что позволило получить с материал с блоками ориентированных пластин, имеющий значение  $\beta = 100$

3. Показано, чем более высокая степень чистоты  $ZnO$ , тем хуже спекается материал, и дает меньшее значение  $\beta$ . Наивысшее значение  $\beta$  получается при использовании исходных порошков  $ZnO(ч)$

4. Установлено, что при введении  $SiO_2$  и  $Mn_2O_3$  улучшается смачиваемость керамики, а  $CoO$ ,  $SnO_2$  и  $TiO_2$  наоборот ухудшают смачиваемость керамики. Найдено, что добавки  $Bi_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CoO$  и  $Mn_2O_3$  дают лучшее смачивание по сравнению с другими добавками.

5. Методом химического осаждения получена плотная керамика с высоким значением  $\beta = 65$ .

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях

1. Скидан Б. С., Маунг Маунг Мьинг. Изучение влияния оксидов металлов на спекание керамики из  $ZnO$  // Успехи в химии и химической технологии. Сб. науч. тр. Том XX, № 6(64) У78М РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2006 С 98 - 102
2. Скидан Б. С., Маунг Маунг Мьинг. Влияние оксидов металлов на микроструктуру цинковой керамики // Стекло и керамика - 2007 - № 1 - С 29 - 31

Принято к исполнению 26 04 2007 г  
Исполнено 27 04 2007 г  
Печать трафаретная

Заказ № 499  
Тираж 100 экз

Типография «11-й ФОРМАТ»  
ИНН 7726330900  
115230, Москва, Варшавское ш , 36  
(495) 975-78-56  
[www.autoreferat.ru](http://www.autoreferat.ru)