

## 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);

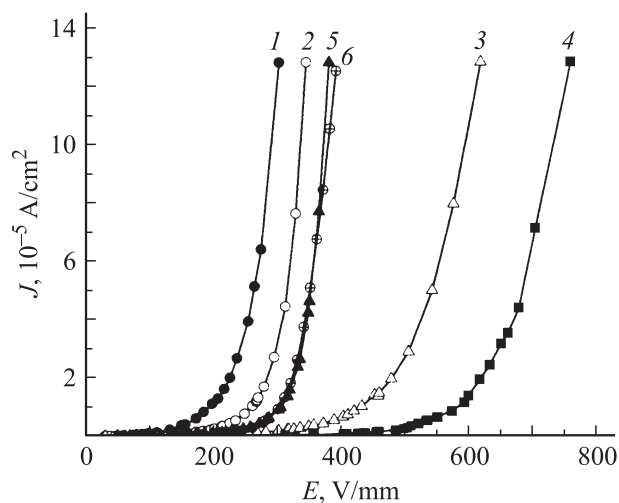
- прогревание при температуре плавления кристаллитов полиэтилена ( $110-135^\circ C$  [5]) и давлении 0.1 МПа в течение 1 h для окончательной формовки и стабилизации механических свойств образцов. Не подвергнутые

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 —  $26^\circ$ , 2 —  $26^\circ$  после прогрева до  $80^\circ C$ ; 3 —  $60^\circ$ , 4 —  $75^\circ$ , 5 — при охлаждении до  $26^\circ C$ ; 6 — повторное измерение при  $26^\circ$ .

Влияние температуры на функциональные параметры синтезированных варисторных композитов

Параметр	Температура, С°		
	26	60	75
$E_c$	370	592	731
$\beta^*$	11.5	7.2	10.3

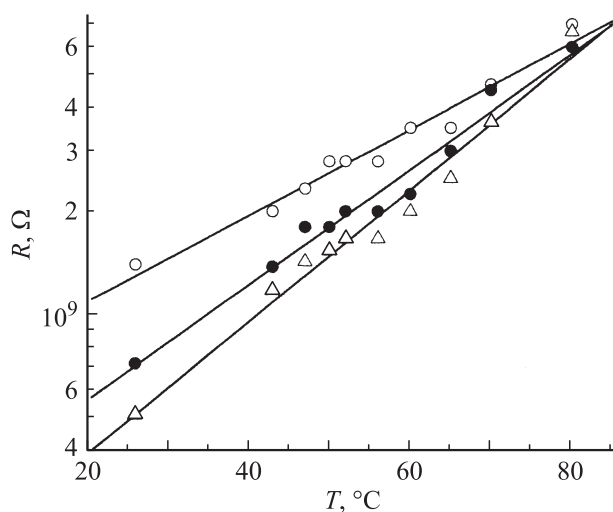
аналогичный параметр для ZnO ( $\sim 5 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  [6]). Возникающее при этом увеличение среднего расстояния между отдельными частицами варисторной керамики ведет к разрыву части каналов протекания электрического тока (кривые 3, 4) и сдвигу ВАХ в сторону больших напряженностей 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  $10^{-4} \text{ A/sm}^2$  и коэффициенте нелинейности ( $\beta^*$ , 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 ( $\circ$  —  $E = 140$ ,  $\bullet$  —  $180$ ,  $\Delta$  —  $200 \text{ V/mm}$ ).

Температурные зависимости сопротивления экспериментального образца при различной напряженности электрического поля представлены на рис. 2. Наблюдалось увеличение сопротивления с ростом температуры окружающей среды. Значение ТКС ( $\alpha$ ) 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  $140 \text{ V/mm}$ ) до  $0.18^\circ\text{C}^{-1}$  (при  $200 \text{ V/mm}$ ).

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.