

**ПЛАЗМОДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДВУКОМПОНЕНТНОГО Zn – Bi₂O₃
ПОРОШКООБРАЗНОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ
ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВАРИСТОРНОЙ КЕРАМИКИ**

*Л.В. Осокина, аспирант гр. А6-45, Ю.Л. Шаненкова, к.т.н., ассистент,
А.И. Циммерман, магистр гр. 5АМ84,
Томский политехнический университет, 634050, г.Томск, пр.Ленина,30,
тел.8(923)-412-79-45
E-mail: osokinaliliya@gmail.com*

Для повышения качественных показателей аппаратуры, улучшения надежности и стабильности работы применяют ограничители перенапряжений с нелинейной вольтамперной характеристикой - варисторы. Основным материалом варистора является оксид цинка (ZnO), обладающий полупроводниковыми свойствами, процентное содержание которого варьируется от 65 % до 98 % [1]. Однако, для получения нелинейной ВАХ необходимо введение небольшого процента примесей из различных оксидов металлов, например, оксидов висмута (III), сурьмы, иттрия, циркония, кобальта, марганца, свинца и алюминия [2]. Наиболее важной допирующей примесью является оксид висмута (Bi₂O₃), так как при наличии Bi₂O₃ спекание ZnO проходит через жидкую фазу, от количества примеси Bi₂O₃ зависит темп роста зерна ZnO [3].

В современной промышленности при изготовлении варисторов распространена и применяется следующая технология: металлооксидные компоненты керамики измельчаются с помощью шарового или высокоэнергетического шарового помола, дозируются в соответствии с рецептурой, смешиваются в жидкой среде для равномерности распределения легирующих добавок. Полученный шликер высушивают и формируют в гранулы для последующего прессования.

Однако, методам шарового, высокоэнергетического шарового помола присущи такие недостатки как: энергетические и временные затраты, большая ширина распределения промалываемых частиц по размерам, попадание инородных частиц в металлооксидный порошок с поверхности шаров, из-за их механической наработки, большая времязатратность.

В данной работе показана возможность получения ультрадисперсного двухкомпонентного материала ZnO-Bi₂O₃ со структурой ядро-оболочка в едином процессе плазмодинамического синтеза для изготовления варисторной керамики.

Синтез композиционного материала ZnO-Bi₂O₃ со структурой ядро-оболочка производится в системе, основанной на использовании сильноточного импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с цинковыми электродами (рисунок 1) [4].

Ускоритель получает импульсное электропитание от емкостного накопителя энергии с зарядным напряжением до $U_{зар}=5$ кВ и суммарной емкостью $C=28,8$ мФ. В начальный момент времени центральный электрод (1) и поверхность ускорительного канала (10) соединены проводящей перемычкой. В качестве перемычки используется углеродный спрей, нанесенный на поверхность канала формирования плазменной структуры. Для получения в одном кратковременном цикле работы ускорителя композиционного материала системы Zn-Bi-O в канал формирования плазменной структуры дополнительно вводят висмут. При замыкании ключа К (рисунок 1) в канале формирования плазменной структуры происходит пробой межэлектродного промежутка с образованием дугового разряда. Сильноточный дуговой разряд обеспечивает электроэрозионную наработку цинкового материала с поверхности ускорительного канала. Сверхзвуковая плазменная струя (11), содержащая цинк и висмут, выносится из ускорительного канала в пространство рабочей камеры-реактора, заполненной кислородом. При распылении

материала происходит плазмохимическая реакция между цинком, висмутом и кислородом с образованием фаз оксидов металлов [4-5], весь процесс длится порядка 1 мс. По окончании протекания плазмохимической реакции и осаждения материала из взвешенного состояния на стенки камеры-реактор осуществлялся сбор высокодисперсной фракции продукта синтеза.

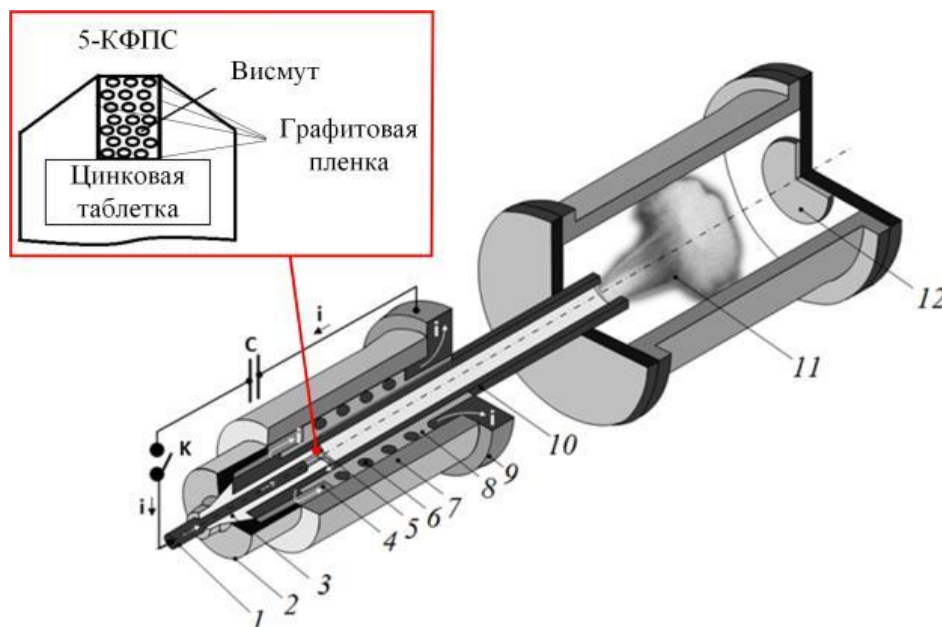


Рис. 1. Система плазгодинамического синтеза: 1 – центральный электрод; 2 – заглушка; 3 – изолятор центрального электрода; 4 – контактный цилиндр; 5 – канал формирования плазменной струи (КФПС); 6 – катушка; 7 – корпус; 8 – изоляция; 9 – контактный фланец; 10 – электрод-ствол; 11 – сверхзвуковая плазменная струя, 12 – мишень-подложка.

Экспериментальные исследования по получению ультрадисперсных объемных образцов порошкообразного продукта проведены с использованием метода искрового плазменного спекания на установке GT Advanced Technologies (model 10-4 SPS). Для сравнительного анализа получение объемных материалов производилось для двух видов продуктов: 1 – полученный продукт плазгодинамическим методом системы Zn-Bi-O, 2 – смесь из коммерческих порошков оксида цинка ZnO и оксида висмута Bi_2O_3 в соотношении 95%:5%, соответственно. Процесс спекания образцов проводился в вакууме в графитовой пресс-форме диаметром 12,7 мм с графитовыми пуансонами под давлением 60 МПа и при температуре спекания $T=1200^\circ\text{C}$.

Полученные порошкообразный материал и керамические образцы исследовались без дополнительных термических или других обработок методом рентгеновской дифрактометрии (Shimadzu XRD 7000S с медным катодом, $\text{CuK}\alpha_1$ -излучение, $\lambda_1=1,540598 \text{ \AA}$). Рентгеновский структурно-фазовый анализ проводился с использованием программ PowderCell 2.4 и базы структурных данных PDF4+. Размер и морфология материалов исследовались с использованием сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM3000). Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения проведена на микроскопе JEOL JEM 2100F.

На рисунке 2 представлены рентгеновские дифрактограммы синтезированного материала (а), структурные модели образованных материалов, предположительно, оксида цинка ZnO и оксида висмута Bi_2O_3 (с, d), рентгеновские дифрактограммы коммерческих оксидов цинка и висмута (b). Установлено, что основной кристаллической фазой

синтезированного материала методом плазмодинамического синтеза является оксид цинка ZnO, наиболее близкий к структурной модели PDF:00-036-1451 гексагональной сингонии с пространственной группой SG:P63mc. Кроме того на XRD-картинах присутствует фаза оксида висмута Bi₂O₃, наиболее близкая к тетрагональной структурной модели PDF 73-6885 с пространственной группой SG:P-42/c. XRD-картина коммерческих продуктов (b) подтверждает, что они полностью отвечают заявленному фазовому составу – оксиду цинка (синий, не закрашенный круг) и оксиду висмута (красный, закрашенный круг).

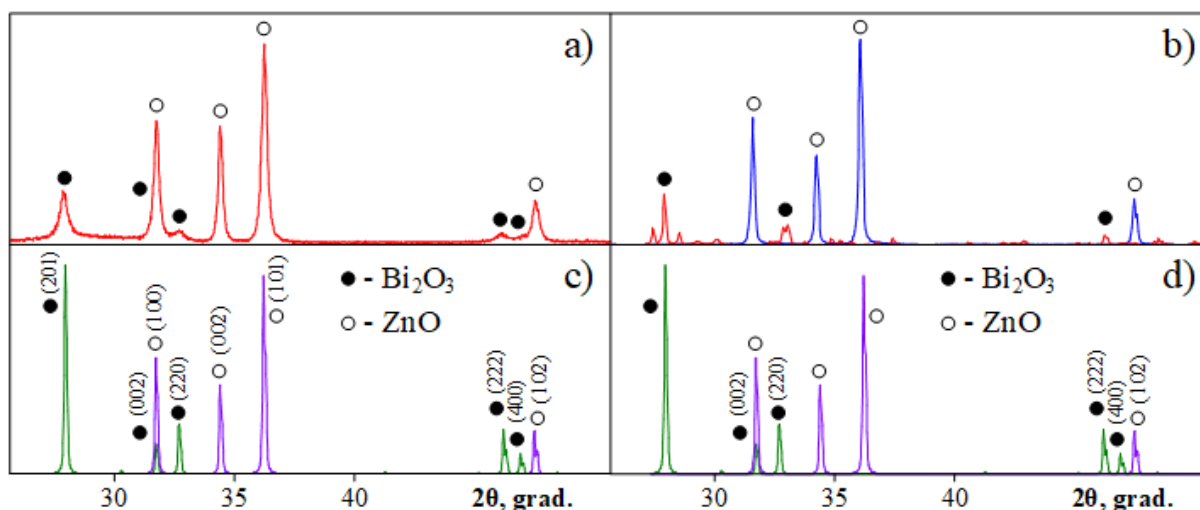


Рис. 2. а) Дифрактограмма полученного плазмодинамическим синтезом порошкообразного продукта; b, d) Структурные модели из базы данных PDF4 +; c) Дифрактограмма коммерческого образца.

Содержание кристаллического ZnO в продукте плазмодинамического синтеза составляет около 95,0 % при среднем размере областей когерентного расстояния (ОКР) 184 нм и степени внутренних микроискажений структуры $\Delta d/d \approx 3,5 \cdot 10^{-4}$, при этом Bi₂O₃ составляет соответственно около 5,0 % при среднем размере ОКР ≈ 43 нм и $\Delta d/d \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$. Стоит отметить, что основным преимуществом плазмодинамического метода является отсутствие в синтезируемом продукте остаточных фаз чистых металлов висмута и цинка, а также синтез фаз тройных систем элементов Zn, O, Bi.

На просвечивающем микроскопе высокого разрешения получены HRTEM-снимки синтезированного продукта в коаксиальном магнитоплазменном ускорителе (рисунок 3). Округлая частица 1 характерной формы для большинства частиц полученного материала и размером около 200 нм близка к сферической. На дифракционной картине (нанодифракция nanoSAED), полученной с этой частицы, идентифицируются рефлексы, относящиеся к отражениям плоскостей фаз, как оксида цинка ZnO, так и оксида висмута Bi₂O₃. Аналогичный результат дала индексация рефлексов на nanoSAED-2 на геометрически правильном кристалле 2, который как отмечено ранее в работах [4-5], соответствует монокристаллу гексагонального чистого оксида цинка. Средняя величина межплоскостного расстояния объекта 1 выделяется двумя характерными значениями $d=2.81$ Å и $d=3.19$ Å, что наиболее близко принадлежит фазам оксида цинка ZnO (100) и оксида висмута Bi₂O₃ (201), соответственно. Причем стоит отметить, что Bi₂O₃ идентифицируется только в оболочке частицы 1.

Таким образом, результат индексации рефлексов показал, что отражения могут соответствовать двум фазам, что свидетельствует о структуре ядро-оболочка ZnO-Bi₂O₃ синтезированного материала плазмодинамическим методом. На более правильной геометрической частице 2 (прямоугольная) по nanoSAED определяются также две фазы

(ZnO и Bi_2O_3), однако определенное межплоскостное расстояние на этой частице определяет ее только как оксид цинка ZnO. Исходя из вышесказанного, стоит отметить, что наиболее правильные геометрические частицы относятся только к фазе оксида цинка, в то время как округленные имеют структуру ядро ZnO с оболочкой Bi_2O_3 .

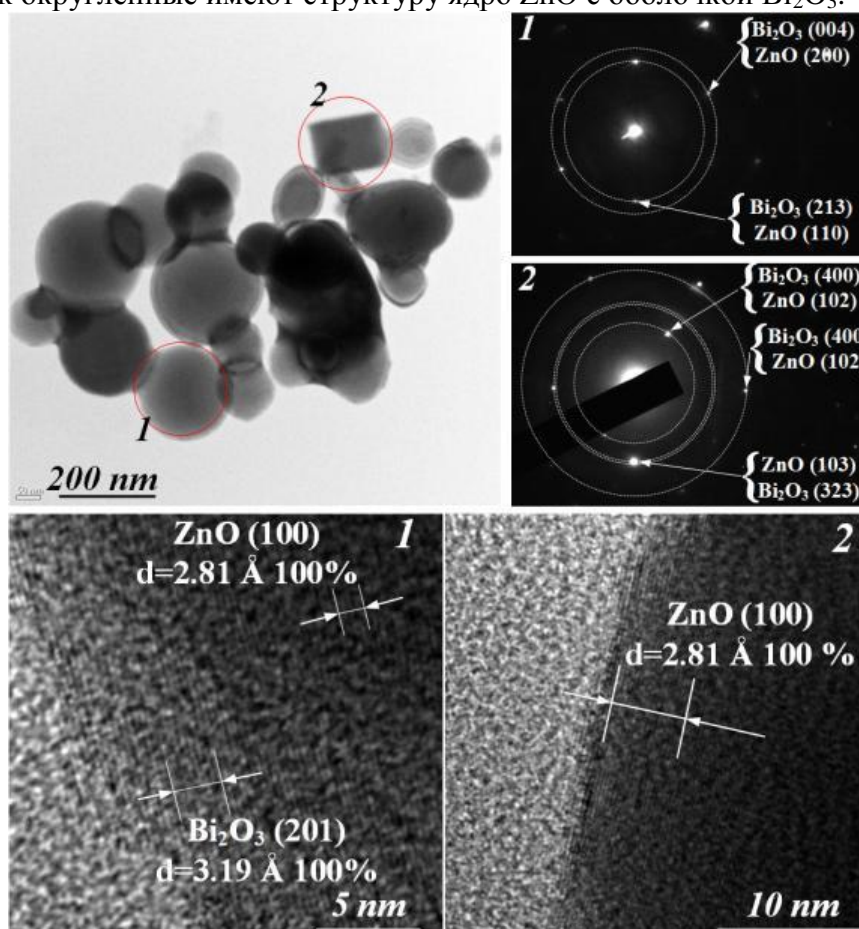


Рис.3. HRTEM-снимки синтезированного продукта.

На рисунке 4 приведены SEM-снимки сколов и шлифов круговых поверхностей образцов композитной оксидно-цинковой керамики из продукта плазгодинамического синтеза структуры ядро-оболочка ZnO- Bi_2O_3 , в сравнении с керамикой, полученной из коммерческих порошков ZnO и Bi_2O_3 (рисунок 4 а). Сравнение микроструктуры образцов без сомнений показывает, что использование ультрадисперсных композитных плазгодинамических порошков ZnO- Bi_2O_3 позволяет без дополнительного перемешивания получить более однородную требуемую микроструктуру в виде зерен ZnO в матрице из более плотного материала на основе Bi_2O_3 (рисунок 4 б). Такая структура обусловлена реализацией процесса прямого плазгодинамического синтеза, при котором получаемые порошки обладают специфической отличительной особенностью, заключающейся в том, что частицы порошка состоят из зерен оксида цинка в оболочке из оксида висмута. Такое строение частиц композиционного порошка исключает необходимость перемешивания порошка с целью равномерного распределения малой по массе добавки. При спекании под давлением оболочки из легкоплавкого оксида висмута в жидком состоянии соединяются, образуя матрицу, консолидирующую зёрна ZnO с последующим образованием оксидноцинковой керамики. Композиционная керамика из коммерческих порошков имеет более крупные размеры зерен по сравнению с образцом, спеченным из синтезированного продукта, хотя режим спекания для двух образцов был одинаковым.

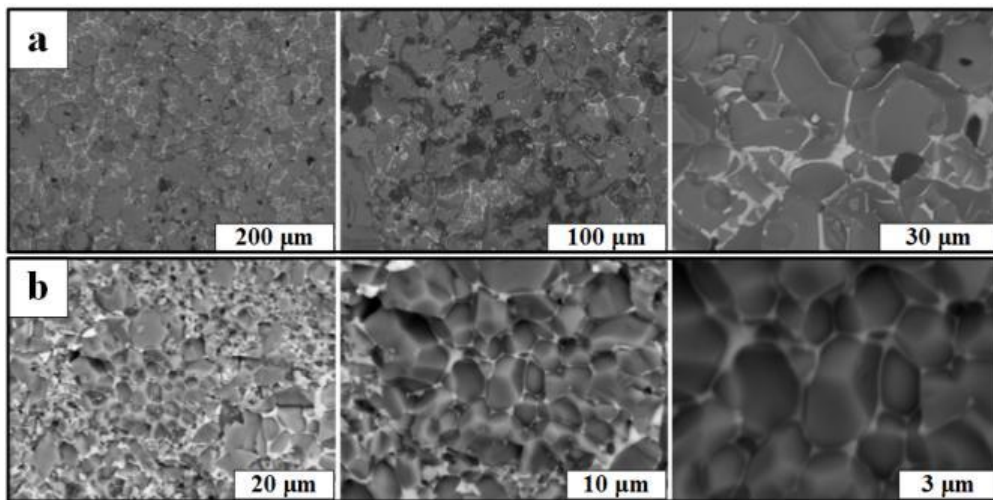


Рис. 4. SEM – снимки коммерческого образца (a) и синтезированного материала со структурой ядро-оболочка (b).

На рисунке 5 представлены нелинейные вольтамперные характеристики полученных образцов из коммерческих порошков (a) и дисперсного продукта ПДС со структурой ядро-оболочка (b). Так как искровое плазменное спекание позволяет ограничить рост зерна в процессе спекания, это, в совокупности с одним из преимуществ ПДС, а именно, малым размером получаемых кристаллитов, сказывается на конечной величине среднего размера зерен оксида цинка в получаемой керамике. Это в свою очередь определяет величину пробивного напряжения, которая в случае использования продуктов со структурой ядро-оболочка значительно выше по сравнению с образцом, полученным из коммерческих порошков. Также наблюдается рост и коэффициента нелинейности до 4,6.

Сравнение полученных величин коэффициентов нелинейности с известными данными показывают, что они малы. Тем не менее, их можно значительно повысить за счет внедрения дополнительных оксидов в плазму разряда коаксиального магнитоплазменного ускорителя.

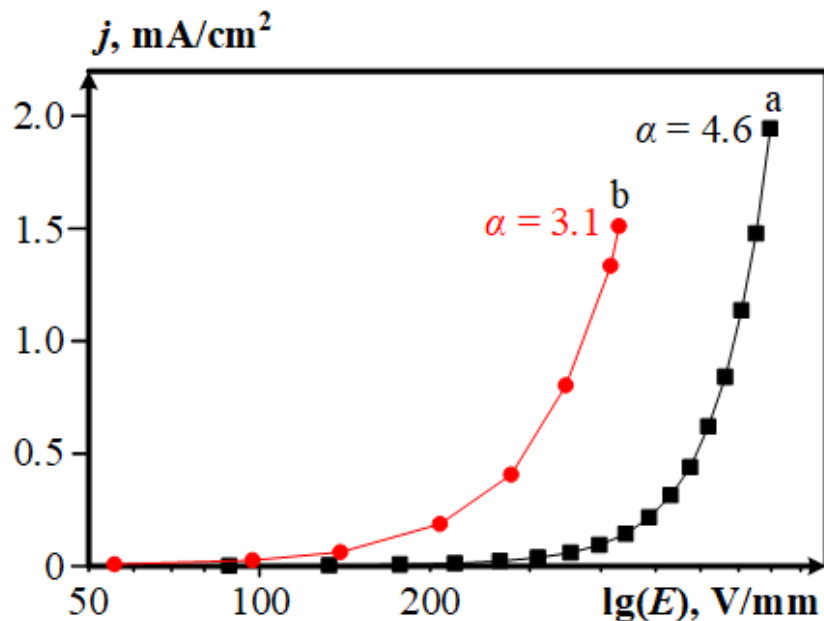


Рис. 5. Вольт-амперные характеристики образцов, синтезированного плазмодинамическим методом (a) и коммерческого (b).

В работе показана принципиальная возможность получения ультрадисперсных композитных материалов ZnO-Bi₂O₃ со структурой ядро-оболочка в едином кратковременном процессе плазмодинамического синтеза. Применение такого порошкового композита положительно сказывается на структуре керамики, полученной искровым плазменным спеканием. Она характеризуется мелкозернистой структурой оксида цинка (средний размер зерна 1,3 мкм) с равномерно заполненным межзерненным пространством оксидом висмута. Исследование вольтамперных характеристик в сравнении с керамикой из коммерческого продукта показало перспективность использования плазмодинамического синтеза для получения в едином кратковременном цикле работы (1 мс) исходных композитных материалов в качестве основы для варисторов. Улучшение электрических свойств полученной керамики возможно за счет непосредственного введения в процесс плазмодинамического синтеза других оксидных добавок.

Список литературы:

1. Xu Z. et al. Effect of a Bi–Cr–O synthetic multi-phase on the microstructure and electrical properties of ZnO–Bi₂O₃ varistor ceramics //Ceramics International. – 2016. – Т. 42. – №. 13. – С. 14350-14354.
2. Lee Y. S., Liao K. S., Tseng T. Y. Microstructure and crystal phases of praseodymium oxides in zinc oxide varistor ceramics //Journal of the American Ceramic Society. – 1996. – Т. 79. – №. 9. – С. 2379-2384.
3. Daneu N., Bernik S., Rečnik A. Inversion boundary induced grain growth in ZnO ceramics: from atomic-scale investigations to microstructural engineering //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2011. – Т. 326. – №. 1. – С. 012003.
4. Sivkov A. et al. Plasma dynamic synthesis and obtaining ultradispersed zinc oxide with single-crystalline particle structure //Advanced Powder Technology. – 2016. – Т. 27. – №. 4. – С. 1506-1513.
5. Sivkov A. A. et al. Influence of energy parameters on the product of plasmodynamic synthesis of ZnO //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – Т. 1115. – №. 4. – С. 042063.