

УДК 621.3.01

Резинкін Олег Лук'янович, д-р техн. наук, завідувач кафедри теоретичних основ електротехніки Харківський Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002. тел. +38-057-707-66-42. E-mail: olegrezinkin@rambler.ru (orcid.org/0000-0001-8151-5636)

Резинкіна Марина Михайлівна, д-р техн. наук, провідний науковий співробітник Державна установа «Інститут технічних проблем магнетизму Національної академії наук України», м. Харків, Україна, вул. Індустріальна, 19, м. Харків, Україна, 61106. тел. +38-057-706-32-12. E-mail: marinar2@mail.ru. (orcid.org/0000-0003-1896-9306)

Лисачук Георгій Вікторович, д-р техн. наук, професор, нач. науково-дослідної частини НТУ «ХПІ» Харківський Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002 E-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

Ревуцький Віталій Ігорович, асп.

Харківський Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002, E-mail: vitrev@gmail.com (orcid.org/0000-0003-3304-4774)

Сосіна Олена Володимирівна, асп.

Харківський Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна, вул. Фрунзе, 21, м. Харків, Україна, 61002, E-mail: elenasosina09@gmail.com (orcid.org/0000-0003-4201-3240).

НОВІ НЕЛІНІЙНІ ДІЕЛЕКТРИЧНІ МАТЕРІАЛИ ДЛЯ ІМПУЛЬСНИХ ПРИСТРОЇВ

Описані технології синтезу сегнетокерамічних матеріалів з великими величинами нелінійної діелектричної проникності і підвищеними рівнями електричної міцності. Параметри синтезованих матеріалів дозволяють використовувати їх у високовольтних імпульсних пристроях силової електроніки.

Ключові слова: формувачі імпульсів, сегнетокераміка, вакуумне аерозольне напылення, мікродугове окиснення, холодне пресування.

Резинкин Олег Лукьянович, д-р техн. наук, заведующий кафедрой теоретических основ электротехники Харьковский Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. тел. +38-057-707-66-42. E-mail: olegrezinkin@rambler.ru (orcid.org/0000-0001-8151-5636)

Резинкина Марина Михайловна, д-р техн. наук, ведущий научный сотрудник

Государственное учреждение "Институт технических проблем магнетизма Национальной академии наук Украины", г. Харьков, Украина, ул. Индустриальная, 19, г. Харьков, Украина, 61106, E-mail: marinar2@mail.ru. (orcid.org/0000-0003-1896-9306)

Лисачук Георгій Вікторович, д-р техн. наук, проф., нач. научно-исследовательской части НТУ «ХПІ» Харьковский Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 6100, тел. +38-057-706-32-12. E-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

Ревуцкий Виталий Игоревич, асп.

Харьковский Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. E-mail: vitrev@gmail.com (orcid.org/0000-0003-3304-4774)

Сосина Елена Владимировна, асп.

Харьковский Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», г. Харьков, Украина, ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002. E-mail: elenasosina09@gmail.com (orcid.org/0000-0003-4201-3240).

НОВЫЕ НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИМПУЛЬСНЫХ УСТРОЙСТВ

Описаны технологии синтеза сегнетокерамических материалов с большими величинами нелинейной диэлектрической проницаемости и повышенными уровнями электрической прочности. Параметры синтезированных материалов позволяют использовать их в высоковольтных импульсных устройствах силовой электроники.

Ключевые слова: формователи импульсов, сегнетокерамика, вакуумное аэрозольное напыление, микродуговое окиснение, холоднопрессование.

Rezinkin Oleg Lukyanovich, Dr. Eng. Sc., Head of the Department of Theoretical Electrical Technique Kharkiv National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine. Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002, tel. +38-057-707-66-42. E-mail: olegrezinkin@rambler.ru (orcid.org/0000-0001-8151-5636)

Rezinkina Marina Mikhailovna, Dr. Eng. Sc., leading scientific researcher

State Institution «Institute of Technical Problems of Magnetism of the National Academy of Sciences of Ukraine», Kharkiv, Ukraine. Str. Industrialnaya, 19, Kharkiv, Ukraine, 61106, E-mail: marinar2@mail.ru. (orcid.org/0000-0003-1896-9306)

Lisachuk Georgiy Viktorovich, Dr. Eng. Sc., Prof., chief of the Department of Scientific and Research Work Kharkiv National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine. Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002, tel. +38-057-706-32-12. E-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

Revutsky Vitaly Igorevich, Ph.D. student

Kharkiv National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine. Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002, E-mail: [vitrev@gmail.com](mailto:vitre@gmail.com) (orcid.org/0000-0003-3304-4774)

Sosina Elena Vladimirovna, Ph.D. student

Kharkiv National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine. Str. Frunze, 21, Kharkiv, Ukraine, 61002, E-mail: elenasosina09@gmail.com (orcid.org/0000-0003-4201-3240).

NEW NON-LINEAR DIELECTRIC MATERIALS FOR PULSED DEVICES

Various technologies of synthesis of ferroelectric ceramics are described. The classic technology of making techniques of a ferroelectric ceramics assume a refinement, interfusing and roasting of raw stocks. Failing is growth of sizes of domains at a roasting stage. The presented method of a vacuum aerosol deposition at ambient temperature allows to synthesize ceramics layers from a finely divided feed stock passing a roasting stage. Shortcomings of this method are complexity of obtaining the homogeneous deprived local defects of layers of ceramics on curved surfaces, and also existence of mechanical tension in the thickness of the synthesized ceramics. The method of microarc oxygenating which is deprived of these shortcomings is described. This method consists in formation on a surface of an electrode of a layer of a dielectric covering which consists of oxides of the elements which are a part of metal of a substrate and electrolyte. However, this method does not allow to receive the resistant segneto-magnetic composites homogeneous electrically with an area more than 1 cm². The solution of this question is application of a method of cold molding.

The conducted researches allow to develop structures and technologies of synthesis the ferroelectric ceramics with larger values of a nonlinear dielectric permeability and electric strength elevated levels.

Keywords: pulse shaper, ferroelectric ceramics, vacuum aerosol deposition, microarc oxidation, cold pressing.

Введение

Во многих областях современной техники: радиотехнике, электроакустике, измерительной технике используются сегнетокерамические материалы, которые обладают большой диэлектрической проницаемостью, наличием петли диэлектрического гистерезиса, высокими электрооптическими свойствами и др. Данные материалы применяются для изготовления малогабаритных конденсаторов, нелинейных емкостных элементов и др.

Одним из перспективных направлений использования нелинейных диэлектриков в силовой электронике и в импульсной технике высокой мощности является разработка твердотельных высоковольтных формирователей импульсов с коротким временем нарастания тока и напряжения. Создание данных устройств необходимо для обеспечения надежной работы современных радиолокационных систем, блоков питания мощных импульсных лазеров, а также средств испытания радиоэлектронного оборудования на стойкость к электромагнитному воздействию.

Классическая технология изготовления сегнетокерамики

Основой сегнетокерамики почти всех типов являются сегнетоэлектрики кислородно – октаэдрического типа, главным образом BaTiO₃ и SrTiO₃, а также твердые растворы их бинарных соединений. Для получения толстых слоев сегнетокерамики с ярко выраженной нелинейностью электрофизических характеристик и приемлемой для практического использования температурой Кюри, а также высокой электрической прочностью перспективной является трехкомпонентная система BaO – SrO - Ti₂.

Для исследования влияния допирующих примесей Sn, Pb, Al и Zr на электрическую вязкость сегнетокерамик заданного фазового состава был синтезирован ряд образцов по классической технологии [1–3], предполагающей последовательное измельчение, смешивание и обжиг сырьевых смесей. Проведена также разработка и экспериментальная апробация физико-химического технологического процесса изготовления образцов керамик и опытных керамических изделий, предназначенных для высоковольтных испытаний на стойкость к действию сильных электрических полей и исследованы электрофизические характеристики разработанных активных диэлектриков.

При создании формирователей импульсов содержащих сегнетоэлектрики требуется решение ряда научно-технических проблем, связанных с выбором приемлемой

геометрической формы электродов и активного диэлектрика, а также технологии их изготовления. Во-первых, между поверхностями электродов и активного диэлектрика недопустимы даже микронные зазоры. Это связано с тем, что относительная диэлектрическая проницаемость $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ в полях $E = 10^6 - 5 \cdot 10^6$ В/м при температурах, близких к температуре Кюри, составляет $\epsilon_y = 4 \cdot 10^3 - 1,2 \cdot 10^4$, а изоляционных пропитывающих жидкостей, применяемых в высоковольтной технике – несколько единиц (т. е. на несколько порядков меньше). По этой причине импульсы напряжения при распространении в формирующей линии, содержащей дополнительные изоляционные зазоры, оказались бы приложенными не к активному диэлектрику, а к этим зазорам. Во-вторых, резкий контраст диэлектрической проницаемости в приэлектродной области, приводит к локальному усилению напряженности электрического поля в “тройных точках” металл – сегнетокерамика – изоляционная жидкость, интенсивному электрическому коронированию электродов и, как следствие, к разрушению изоляции разрядной плазмой и электрическому пробое формирующей линии. Таким образом, геометрическая форма границ раздела диэлектрических и токопроводящих сред в формирующей линии должна обеспечивать плотное прилегание активного диэлектрика к поверхностям электродов и исключать наличие в зонах с усиленным электрическим полем “тройных точек” раздела сред. Описанные ограничения, касающиеся формы полеобразующих элементов, в совокупности с жесткими требованиями к электрофизическим характеристикам активного диэлектрика приводят к существенным ограничениям при выборе технологии синтеза сегнетокерамических элементов формирующей линии.

Метод вакуумного аэрозольного напыления при комнатной температуре

Одним из основных структурных параметров сегнетокерамики, которые влияют на скорость ее поляризации под действием внешнего электрического поля, является размер доменов, в пределах которых диэлектрик спонтанно поляризован. Крупные домены не способны к быстрому повороту вектора поляризации вследствие пьезо- и пироэлектрических эффектов, что приводит к деформации и вязкому трению на их границах. Классическая технология синтеза керамики включает этап обжига изделия, сформированного тем или иным способом (сухое или мокрое прессование, шликерное литье) из измельченного сырья при температуре более 1000 °С. На этом этапе происходит активный рост размеров доменов, который сопровождается объединением зерен начального сырья и высокотемпературный синтез твердых растворов.

Современные технологические методы позволяют синтезировать слои керамики из мелкодисперсного исходного сырья минуя этап обжига. К таким передовым методам относится, например, метод вакуумного аэрозольного напыления при комнатной температуре (ВНКТ) [4–6]. Данный метод позволяет получать на поверхности металлических электродов сегнетокерамическое покрытие с высокой степенью адгезии и с плотностью, приближающейся к плотности керамики, синтезированной по классической высокотемпературной технологии. Технология ВНКТ открывает новое направление в области синтеза наноструктурных композитных материалов и в данное время только начинает завоевывать области своего применения. Сейчас ВНКТ используется исключительно в областях микроэлектроники, MEMS и оптики. Распространение достижений данной технологии на область электротехники и, в частности, высоковольтной импульсной техники оказалось очень перспективным.

Для проведения экспериментальных исследований в области получения новых электротехнических материалов с нелинейными электрофизическими свойствами методом ВНКТ создан стенд, схема которого представлена на рис. 1. Вакуумный насос VP позволяет откачать камеру DC до давления $P_{DC} = 0,5-1,5$ кПа. Ускоряющий газ из баллона GC заполняет эластичный ресивер при давлении, равном атмосферному. Из ресивера Re через ротаметр Ro ускоряющий газ поступает в генератор аэрозоля AC. Давление газа в генераторе аэрозоля с помощью вентиля ротаметра и жиклера-дозатора J поддерживается в пределах $P_{AC} = 50-70$ кПа. Генератор аэрозоля содержит контейнер, заполненный порошком

диспергированной сегнетокерамики.

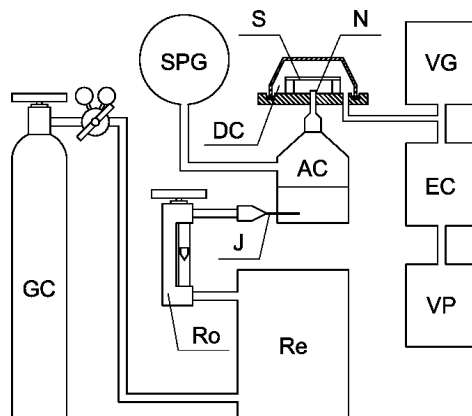


Рис. 1. Стенд для синтеза нелинейных диэлектриков:

AC – генератор аэрозоля, DC – вакуумная камера, VP – вакуумный насос, N – сопло, S – подложка, VG – вакуумметр 13ВТЗ–003, SPG – образцовый манометр ВО, GC – баллон с ускоряющим газом, Re – ресивер, Ro – ротаметр РС-3А, J – жиклер-дозатор, EC – электрофильтр

Ускоряющий газ (N_2) в генераторе аэрозоля смешивается с порошком и поступает на вход сопла N. Перепад давления на входе и на выходе сопла приводит к ускорению аэрозоля. При столкновении частиц керамики с подложкой происходит их разрушение. При образовании новых межатомных связей, которые возникают вместо оборванных при разрушении частиц, происходит соединение осколков с кристаллической структурой подложки и соседних осколков. В результате исследований получены образцы с толщиной напыленного слоя нелинейных диэлектриков от 20 до 250 мкм (время напыления 10–20 мин.).

На рис. 2 приведен образец сегнетокерамики $Ba_{1-x}Sr_xTi_{1-y}Zr_yO_3$ с толщиной напыленного слоя 250 мкм, нанесенного на медную подложку методом ВНКТ.



Рис. 2. Образец сегнетокерамического покрытия, нанесенного на медную подложку методом вакуумного аэрозольного напыления при комнатной температуре

Экспериментальное определение электрической прочности образцов керамики, полученной по технологии ВНКТ (см. рис. 2), при толщине напыленного слоя 50 мкм показало, что данная характеристика для них значительно превосходит значение для образцов керамики, полученной методом горячего синтеза, и составляет $E_{пр} = 17 - 25$ МВ/м в зависимости от режима напыления. Эти значения в 1,4 - 2,5 раза выше, чем электрическая прочность образцов сегнетокерамики того же состава, полученных по классической технологии.

Метод микродугового оксидирования

Недостатками ВНКТ являются сложность получения однородных лишенных локальных дефектов слоев керамики на искривленных поверхностях, а также наличие

механических напряжений в толще синтезированной керамики. Перечисленных недостатков не имеет метод микродугового оксидирования (МДО). Данный метод заключается в электрофоретическом осаждении на поверхности металлического электрода - подложки частиц керамики из их суспензии в жидком электролите [7, 8]. При пропускании тока большой плотности через границу раздела металл – электролит на поверхности электрода возникают микроплазменные разряды. Высокие температуры и давление, имеющие место при электрических разрядах, приводят к формированию на поверхности электрода слоя диэлектрического покрытия, которое состоит из оксидов элементов, входящих в состав металла подложки и электролита.

Проведенные эксперименты позволили получить толстые слои диэлектрических МДО покрытий с нелинейными электрическими и магнитными свойствами. Толщина плотных слоев нелинейного диэлектрика, полученного методом МДО, достигала 0,15 мм. Пригодность полученных нелинейных диэлектрических сред к использованию в сильных электрических полях определяется их большой электрической прочностью. Локальная кратковременная электрическая прочность синтезированных покрытий, измеренная в системе "сфера – плоскость", составила $(3,5-5,5) \cdot 10^7$ В/м, что свидетельствует о перспективности применения данной технологии в высоковольтной импульсной технике.

Использование МДО позволило также синтезировать образцы двухслойных (ферритмагнетик - сегнетоэлектрик) сред. Исследования электрических и магнитных характеристик полученных таким образом сегнето-магнитных композитов показали высокую степень нелинейности их электрических и магнитных проницаемостей под действием электрических и магнитных полей с микросекундным временем нарастания. Однако в рамках проведенных исследований не удалось синтезировать методом МДО однородных электрически стойких (то есть лишенных токопроводящих включений) сегнето-магнитных композитов с площадью более 1 см².

Холодное прессование

Большими площадями изоляции межэлектродного пространства удалось достичь для многослойных сегнето-магнитных композитных сред, синтезированных путем холодного прессования порошков сегнетокерамики и ферритов с использованием полимерного наполнителя. В качестве связующего наполнителя применялся суспензионный поливинилхлорид ПВХ-С-6388-Ж и стеарат кальция.

Использование в формирующих линиях импульсных генераторов сегнето-магнитной композитной рабочей среды позволяет получать ударные электромагнитные волны при постоянном волновом сопротивлении. Это дает возможность согласования выходного сопротивления импульсных генераторов на ударных электромагнитных волнах с сопротивлением нагрузки.

Для предотвращения протекания сквозного тока через перколяционные пути, которые могут быть образованы ферромагнитными частицами рабочей среды, структура композита должна быть слоистой. Изменяя соотношение толщин сегнетоэлектрических и ферромагнитных слоев композита, удалось в широких диапазонах и независимо друг от друга влиять на нелинейность его диэлектрической и магнитной проницаемостей.

Холодное прессование является относительно простой в реализации технологией формирования слоистых нелинейных композитных материалов. Данная технология делает возможным создание смесей из частиц порошка сегнетокерамики и карбонильного железа или феррита с полимерным наполнителем с последующим послойным прессованием их в соответствующей пресс-форме. Высокая степень криогенно-газодинамического измельчения керамики позволила получить плотные слои с мелкокристаллической структурой, малыми поляризационными доменами и минимизированной диэлектрической вязкостью.

В процессе формирования композита порошок твердого раствора титаната бария-стронция с температурой Кюри 55 С и магнитомягких ферритов смешивался с полимерным наполнителем. Формовка экспериментальных образцов композитов осуществлялась путем холодного прессования под давлением около 14 МПа. Были получены образцы слоистого

композита в виде таблеток толщиной до 2 мм и площадью нанесенных на их поверхность серебряных электродов до 50 мм², а также круговых колец 12×5×4 мм с нормальным к их оси расположением границ раздела сегнетоэлектрических и магнитоэлектрических сред. На полученных экспериментальных образцах были определены электрические и магнитные параметры синтезированных слоистых сегнето-магнитных сред в сильных электрических и магнитных полях.

Заключение

В результате проведенных исследований разработаны составы и технологии синтеза сегнетокерамических материалов системы BaO - SrO - Ti₂, которые имеют большую диэлектрическую проницаемость, высокое значение пробивного напряжения и существенную нелинейность диэлектрической проницаемости при действии электрических полей. Данные материалы по своим характеристикам пригодны для использования в высоковольтных импульсных устройствах силовой электроники.

Список использованной литературы

1. Вербицкая Т. Н. Вариконды / Вербицкая Т. Н. – М.: Госэнергоиздат, 1958. – 64 с.
2. Вербицкая Т. Н. Технология изготовления варикондов и их свойства./ Вербицкая Т. Н. – М., 1958. – 36 с.
3. Ротенберг Б. А. Современное состояние и перспективы развития сегнетокерамических материалов для конденсаторостроения / Б. А. Ротенберг, М. П. Дорохова // “Электронная техника”. Сер. Радиодетали и радиокомпоненты.– 1986.– Вып. 2(63).– С. 3–8.
4. Akedo J. Ceramics coating technology based on impact adhesion phenomenon with ultrafine particles-aerosol deposition method for high speed coating at low temperature / J. Akedo, M. Lebedev // *Materia*. – 2002. – № 41(7). – P. 459–466.
5. Akedo J. Room temperature impact consolidation (rtic) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices / J. Akedo // *J. Thermal Spray Technology*. – 2008. – V. 17(2). – P. 181–198.
6. Резинкин О.Л. Получение толстых слоев сегнетокерамики методом вакуумного аэрозольного напыления при комнатной температуре / О.Л. Резинкин // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків : НТУ “ХПІ”, 2009. – № 39. – С. 151–156.
7. Пат. 66123 Україна, МПК C25D 11/00. Спосіб створення магнітоелектричних покриттів шаруватої структури / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, Г.В. Лисачук, О.В. Богоявленська, М.М. Проскурін, М.В. Баніна, О.Л. Резинкін; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. – № 201106713; заявл. 30.05.2011; опубл. 26.12.2011, Бюл. № 24.
8. Пат. 52663 Україна, МПК C25D 11/00. Спосіб одержання покриттів активними діелектриками на сплавах алюмінію та титану / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, О.В. Богоявленська, М.В. Баніна, Т.П. Ярошок, О.Л. Резинкін; заявник та власник патенту НТУ “ХПІ”. – № 201000064; заявл. 11.01.2010; опубл. 10.09.2010, Бюл. № 17.

References

1. Verbitskaya, T. N. (1958), Variconds [Varikondy], Gosenergoizdat, Moscow, 64 p.
2. Verbitskaya, T. N. (1958), Technology of making of variconds and their properties [Tekhnologiya izgotovleniya varikondov i ikh svoystva], Moscow, 36 p.
3. Rotenberg, B. A., Dorohova, M.P., (1986), The current state and development prospects of the segnetoceramics materials for a creation of condensers [Sovremennoe sostoyanie s perspektivy razvitiya segnetokeramicheskikh materialov dlya kondensatorostroeniya], *Electronic technique. Radio component and radio component series* [Elektronnyya tekhnika. Seriya Radiodetali i radiokomponenti], No 2(63), P. 3–8.
4. Akedo, J., Lebedev, M., (2002), Ceramics coating technology based on impact adhesion phenomenon with ultrafine particles-aerosol deposition method for high speed coating at low temperature, *Materia*, No 41(7), P. 459–466.
5. Akedo, J., (2008), Room temperature impact consolidation (rtic) of fine ceramic powder by aerosol deposition method and applications to microdevices, *J. Thermal Spray Technology*, No 17(2), P. 181–198.
6. Rezinkin, O. L., (2009), Receiving heavy layers of a ferroelectric ceramics by a method of a vacuum aerosol deposition at ambient temperature [Poluchenie tolstykh sloyev segnetokeramiki metodom vakuumnogo aerol'nogo napyleniya pri komnatnoy temperature], Bulletin of NTU “KhPI” [Vestnik NTU “KhPI”], No 39, P. 151–156.
7. Sakhnenko, M. D., Ved', M. V., Proskurin, M. M., et al., (2011), The method of creation of magnetoelectric coverings of bedded structure [Sposib stvorenniya magnitoelektychnikh pokryttiv sharuvatoyi struktury], Pat. 66123, Ukraine.
8. Sakhnenko, M. D., Ved', M. V., Rezinkin, O. L., et al., (2010), The method of receiving coverings the fissile dielectrics on aluminum and titanium alloys [Sposib oderzhannya pokryttiv aktyvnymy dielektrykamy na splavah aluminiiyu ta tytanu], Pat. 52663, Ukraine.

Поступила в редакцию 20.07 2014 г.