

晶粒尺寸对氧化锌非线性电阻片中 温度和热应力的影响*

陈青恒 何金良 谈克雄 陈水明 严民昱 唐建新

(清华大学电机系, 北京 100084) (清华大学材料系, 北京 100084) (北京航空材料研究院, 北京 100095)

摘要 微观温度分布不均匀将降低氧化锌(ZnO)非线性电阻片的冲击能量吸收能力. 采用二维 Voronoi 网络(Voronoi diagram)模型, 从微观角度分析了氧化锌非线性电阻片中的电流、温度和热应力的分布. 结果表明: 在击穿区(中电场区), 流经电阻片的电流集中于少数晶粒连结而成的通道, 导致电阻片吸收冲击能量时内部能量吸收不均匀, 引起局部高温和很大的热应力, 造成电阻片发生穿孔或破裂损坏. 另外讨论了晶粒尺寸对氧化锌非线性电阻片内部温度和热应力的影响.

关键词 氧化锌非线性电阻片 Voronoi 网络(Voronoi diagram) 电流 温度 热应力

氧化锌非线性电阻片是以 ZnO 晶粒为主体, 添加多种金属氧化物用陶瓷工艺烧结而成的多晶陶瓷. 因其具有优良的非线性电流-电压(I - V)特性, 被广泛用作电力避雷器及电子系统过电压保护器的工作元件. 其基本功能是吸收浪涌能量, 限制被保护设备两端的过电压使之免遭损坏. 电阻片吸收过量的浪涌能量后会发生损坏, 损坏的形式主要有热崩溃、穿孔和破裂 3 种. 热崩溃是由于电阻片的 I - V 特性在正常工作电压下(低电场区)具有负温度系数, 当热平衡被破坏时, 温度升高进入恶性循环, 最后将使电阻片发生不可恢复性损坏甚至烧毁. 穿孔和破裂损坏通常发生在电阻片吸收冲击能量时, 在本文中称为冲击破坏. 电阻片流过较大的电流密度时, 电阻片中的某些区域的温度可能会达到甚至超过 820°C , 这些区域内的晶界层中的氧化铋就会熔化, 晶界层的势垒消失, 电阻片被永久性击穿, 形成贯穿电阻片两端的小孔. 与此同时, 电阻片内部温差导致很大的热应力, 严重时造成破裂损坏. 由于电阻片内部电流的不均匀分布引起的局部高温和热应力的作用造成冲击破坏, 使电阻片的浪涌能量吸收能力大大降低.

Eda^[1]和 Bartkowiak^[2]从宏观方面仿真研究了氧化锌非线性电阻片的破坏情况. 本文的目的是研究微观上晶粒尺寸的大小及其均匀性对电阻片内部电流、温度和热应力的影响, 探讨提高氧化锌非线性电阻片冲击能量吸收能力的措施.

1 仿真计算模型

1.1 氧化锌非线性电阻片微观结构模型

氧化锌非线性电阻片陶瓷的微观结构以 ZnO 晶粒为基本单元(图 1), 晶粒之间是晶界层,

2001-11-27 收稿, 2002-01-18 收修改稿

* 国家自然科学基金资助项目(批准号: 59907001)

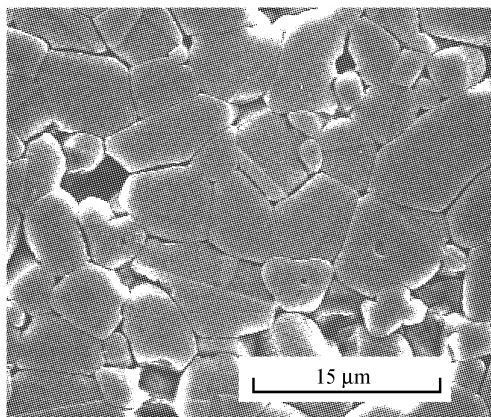


图 1 氧化锌非线性电阻片的显微结构照片

它是非线性 I - V 特性的根源. 晶粒尺寸随配方、工艺而异, 一般在 $5 \sim 30 \mu\text{m}$ 之间, 晶界层厚度一般为几十纳米.

Voronoi 网络(Voronoi diagram)^[3,4]是描述这种微观结构的简单而有效的几何模型. 二维 Voronoi 网络的生成方法是: 先在一给定矩形区域内随机洒播种子, 控制种子的坐标和数量使各种子之间的(平均)距离为 s . 然后, 利用二维 Voronoi 网络的性质“二维 Voronoi 网络中, 对任一 Voronoi 顶点 q_i , 在 Voronoi 网络中唯一存在一个以 q_i 为中心的经过 3 个以上 Voronoi 种子的圆, 并且这个圆是内部没有 Voronoi 种子的最大空圆”, 搜索出每一个种子的 Voronoi 多边形的顶点, 连结这些顶点就得到这个种子

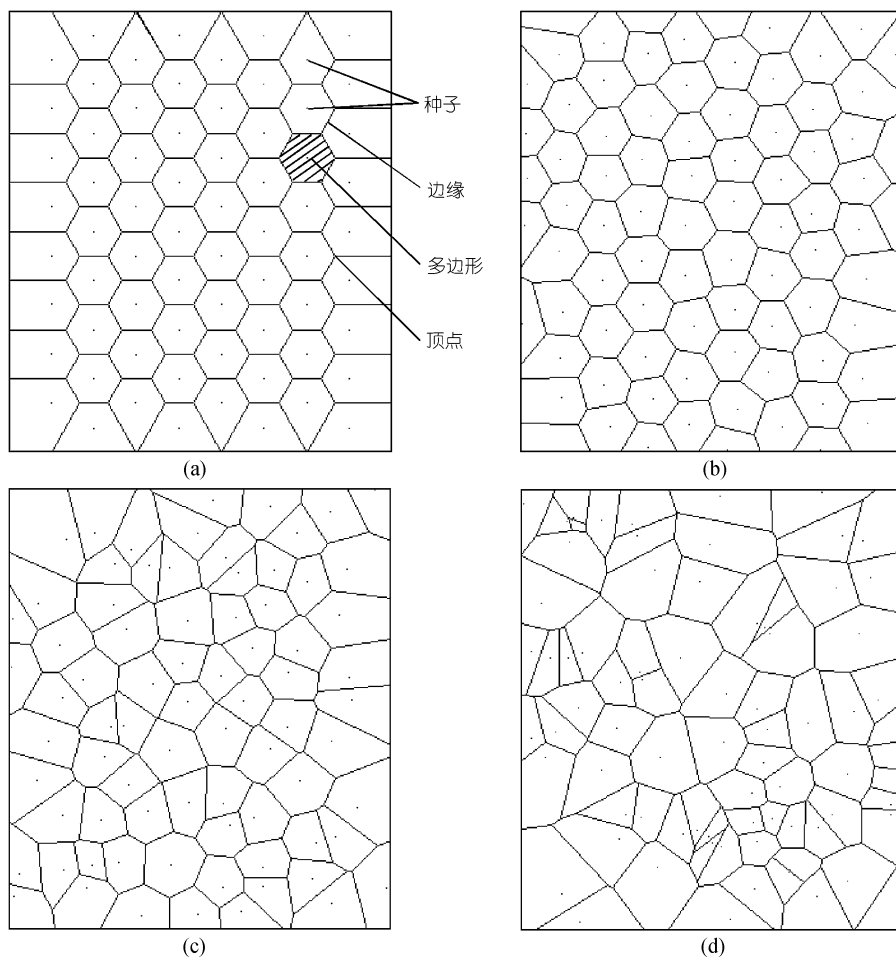


图 2 无序度 d 取不同值时的二维 Voronoi 网络结构

(a) $d = 0$, (b) $d = 0.18$, (c) $d = 0.5$, (d) $d = 5$

的 Voronoi 多边形. 无序度 $d = 0$ 时, 这些多边形是规则的六边形(ZnO 晶粒的理想二维结构). 无序度 $d > 0$ 时, 种子的坐标相对 $d = 0$ 时作一定的偏移, 偏移向量的模在 $[0, d \times s]$ 之间, 辐角在 $[0, 2\pi]$ 之间随机平均分布.

从图 1 和 2 可以看出, 当无序度达到 5 以上时, 由完全随机分布的种子生成的二维 Voronoi 网络的结构与氧化锌非线性电阻片的平面微观结构很相似. 仿真计算中假设每一个 Voronoi 多边形代表氧化锌非线性电阻片中的一个晶粒, 相邻多边形的公共边代表晶粒间的晶界层, 则上述二维 Voronoi 网络可以用来描述氧化锌非线性电阻片中单层(厚度取为 s)晶粒的微观结构. 改变平均距离 s 以模拟晶粒具有不同的平均尺寸, 改变无序度 d 的值使晶粒尺寸和形状具有不同的均匀程度.

1.2 氧化锌非线性电阻片中的电流及 Joule 热功率分布

为了计算电阻片中的 Joule 热功率, 首先要计算内部的电压及电流分布. 由 Voronoi 网络(图 3 中虚线)拓朴得到一个图 3 中实线所示的非线性电阻网络.

晶粒 i 与晶粒 j 之间的晶界层的 I - V 特性用一非线性电阻 R_{ij} 来描述, 流过 R_{ij} 的电流为晶界层的电流密度 J_{ij} 和晶界层的面积 $s \times l_{ij}$ 的乘积. 根据基于双 Schottky 势垒的隧道电流导电机理, 用下式近似计算流过晶界层 l_{ij} 的电流密度 J_{ij} :

$$J_{ij}(U_{ij}) = \begin{cases} \frac{A_1}{\rho_{gb}} \exp \left(-\frac{E_g - \beta |U_{ij}|^{\frac{1}{2}}}{K_b T} \right) + A_2 \left(\frac{|U_{ij}|}{V_B} \right)^a, & |U_{ij}| \leq V_U, \\ \frac{A_1}{\rho_{gb}} \exp \left(-\frac{E_g - \beta V_U^{\frac{1}{2}}}{K_b T} \right) + A_2 \left(\frac{V_U}{V_B} \right)^a + \frac{1}{d_{ij} \rho_g} (|U_{ij}| - V_U), & |U_{ij}| > V_U, \end{cases} \quad (1)$$

式中第 1 行对应晶界层低电场区和中电场区的 I - V 特性, 电流密度主要由热电子发射和隧道效应决定. 第 2 行对应高电场区的 I - V 特性, 电流密度主要由晶粒的电阻率决定. J_{ij} 为流过晶界层 l_{ij} 的电流密度, 单位 A/cm^2 . $U_{ij} = (U_i - U_j)$, U_i 为晶粒 i 的电压, 单位 V. U_j 为晶粒 j 的电压, 单位 V; d_{ij} 为晶粒 i 和 j 中心之间的距离, 单位 cm. 晶界层 I - V 特性差别很大, 文献[5]测试了晶界层的势垒电压和非线性系数 α , 分析测试结果可以认为: 势垒电压 V_B 服从正态分布

$$p(V_B) = \frac{1}{\sqrt{2\pi \times 0.2}} \exp \left[-\frac{(V_B - 3.2)^2}{2 \times 0.2^2} \right], \quad V_B > 0.$$

非线性系数 α 近似服从分布

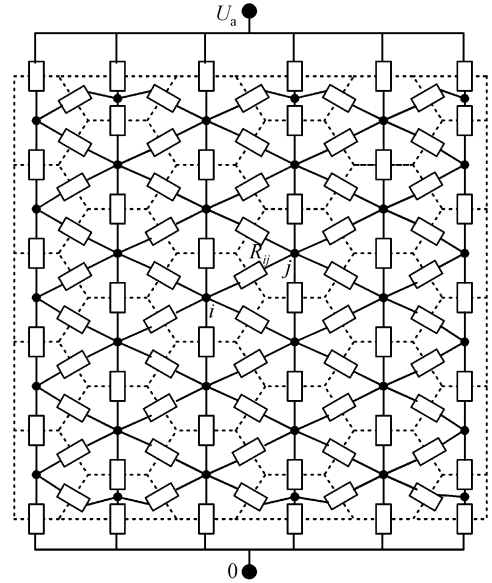


图 3 氧化锌电阻片微观电路模拟图

$$p(\alpha)=\frac{1}{\sqrt{2\pi\times50}}\exp\left[-\frac{(\alpha-7)^2}{2\times50^2}\right],\alpha\geqslant1.$$

V_U 为高电场区起始翻转电压, $V_U=V_B(J_U/A_2)^{1/\alpha}$. J_U 为高电场区起始翻转电流, 取 10^3 A/cm^2 . (1) 式中其他参数见表 1.

表 1 (1)式的参数

符号	物理含义	单位	计算中取值	符号	物理含义	单位	计算中取值
A_1	常数	$\text{A}\Omega/\text{cm}$	2.5×10^{16}	E_g	势垒高度	eV	0.8
A_2	常数	$\text{A}\Omega/\text{cm}^2$	0.01	β	晶界层的几何结构和介电特性决定的常数	$\text{eV}^{1/2}$	2.83×10^{-2}
ρ_{gb}	晶界层电阻率	$\Omega\cdot\text{cm}$	10^{12}	k_b	Boltzmann 常数	J/K	1.38×10^{-23}
ρ_g	晶粒电阻率	$\Omega\cdot\text{cm}$	1	T	温度	K	300

电压 U_a 施加在氧化锌非线性电阻片的上下两端面, 根据图 3 建立非线性电阻网络的节点电压方程组:

$$I_i(U)=\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{N+2}l_{ij}s(\text{sign}(U_i-U_j))J_{ij}(U_i-U_j))=0\quad(i=1\sim N),\tag{2}$$

式中 U 为各晶粒电压向量 $(U_1, U_2, \cdots, U_N)$. l_{ij} 是公共边的长度, 如果两多边形不相邻, $l_{ij}=0$. 方程组(2)是一个大型高非线性方程组, 待求电压变量通过共轭梯度法和下降的 Newton 法迭代求得. 然后根据各晶粒的电压求出流过每个晶界层的电流. 晶粒 i 和 j 之间的晶界层消耗的 Joule 热功率为 $P_{ij}=sl_{ij}U_{ij}J_{ij}$.

1.3 氧化锌非线性电阻片中的热传递过程和热应力的计算

将每一个 Voronoi 多边形划分为由多边形的中心与相应的边构成的三角形单元, 这样每一个三角形周围有 3 个相邻的三角形(如图 4).

假定三角形 m 的平均温度为 T_m , 起始温度为环境温度(本文取 300K). 在 dt 时间内传入三角形 m 的热量 dQ_m 为

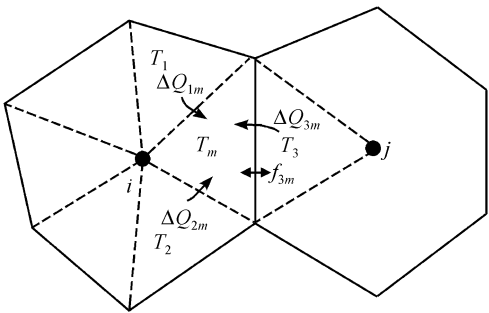


图 4 热传输示意图

$$dQ_m=\sum_kdQ_{km}=\sum_k(T_k-T_m)\frac{l_{mk}s}{d_{mk}}k_Tdt,\tag{3}$$

式中 T_k 为相邻三角形 k 的平均温度, 单位 K. l_{mk} 为相邻三角形的公共边长, 单位 cm. d_{mk} 相邻三角形中心之间的距离, 单位 cm. k_T 氧化锌晶粒的热传导系数, $k_T=5.7\times10^{-2}\text{ W/cm}^\circ\text{C}^{[6]}$. 在每一个三角形中有一条边属于晶界层, 因此有电流流过时将产生 Joule 热. 三角形 m 内产生的 Joule 热功率 P_m 取晶界层热功率的一半. 因此三角形 m 在

dt 时间内的温升 dT_m 为

$$dT_m=\frac{P_mdt+dQ_m}{S_ms\rho C_p},\tag{4}$$

式中 S_m 为三角形 m 的面积, 单位 cm^2 . ρ 为 ZnO 晶粒的密度, 单位 5.6 g/cm^3 . C_p 为氧化锌非线

性电阻片陶瓷的比热, $C_p = 0.498(1 + 0.000828(T_m - 20))\text{J/g}^\circ\text{C}^{[6]}$. P_m 为晶粒 i 和 j 之间的晶界层消耗电功率的一半, $P_m = 0.5P_{ij}$.

如此为每个三角形建立常微分方程, 求解此常微分方程组的数值解, 得到每个三角形在不同时刻的温度.

两相邻三角形 m 和 k 间的热应力近似由下式求得:

$$f_{mk} = \frac{E\alpha(T_m - T_k)}{1 - \mu}, \quad (5)$$

式中 T_m 为三角形 m 的平均温度, T_k 为三角形 k 的平均温度, E 为电阻片的杨氏弹性模量, α 为电阻片线性热膨胀系数, μ 为电阻片 Poisson 系数. (5)式中的 3 个系数的取值在文献中未见报道. 由于氧化锌非线性电阻片属于典型的陶瓷材料, 计算中采用陶瓷材料的系数, $\alpha = 4.86 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, $\mu = 0.30$, $E = 6.9 \times 10^4 \text{ MPa}^{[7]}$.

2 仿真结果与讨论

2.1 电流、温度和热应力分布

由于氧化锌非线性电阻片制造工艺的限制, 原料粉体颗粒大小不一致, 各成分混合不均匀, 成型素坯各部分的密度也有差异等因素, 使得烧结时 ZnO 晶粒不均匀长大, 烧成后晶粒大小不一, 微观结构不均匀. 另外, 添加剂混合不均匀使得包围在 ZnO 晶粒表面的晶界层中各成分的含量有差别, 烧成后晶界层载流子的状态和数量也不同, 其 $I-V$ 特性也就不一致. 由于晶界层 $I-V$ 特性的高非线性系数, 晶粒尺寸的不均匀和晶界层 $I-V$ 特性的差异导致电流集中于少数晶粒尺寸大、晶界层 $I-V$ 特性非线性系数高的通路. 图 5(a)所示为施加冲击电流时, 仿真计算得到的氧化锌非线性电阻片中的微观电流分布. 图中采用灰度表示通过晶粒电流的相对大小, 流过晶粒的电流为 0, 对应晶粒内部颜色为白色, 流过电流最大的晶粒对应的多边形内部的颜色为黑色.

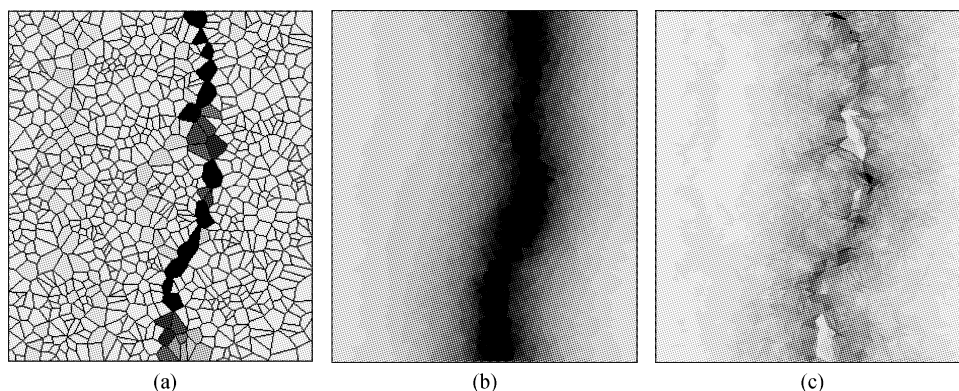


图 5 施加 2 ms 方波冲击电流时, ZnO 非线性电阻片微观结构上的电流(a)、温升(b)和热应力(c)的分布

Mizukoshi^[8]曾测量过氧化锌非线性电阻片端面不同部分(分辨率约为 1.5 mm)的电流分布, 最大与最小电流密度的比值大约为 2. 本文的计算结果表明: 微观(晶粒尺度)电流的分布远没有宏观上分布均匀, 电流集中于晶粒(晶界层)数目少的通路. 最严重的情况, 电流差不多全部集中于一条通路, 这个通路上的晶粒数量只及平均值的 70%. 图 5(a)模型两端施加的电压梯度

为 2.1kV/cm, 流经黑色通路的电流为总电流的 91.2%.

图 5(b)和(c)所示为图 5(a)电流持续施加 2 ms 后氧化锌非线性电阻片中温度和热应力的分布, 灰度由浅到深代表晶粒的温度、热应力相对最大值的大小, 白色处为 0, 黑色处为最大值. 从图 5(b)可以看出微观结构温升很不均匀, 电流集中处周围的温升显著高于较远处的温升. 图 5(c)中的热应力也集中于电流集中通道附近. 可以看出在 2 ms 方波冲击电流下, 电阻片内部的温度在微观上很不均匀.

2.2 晶粒尺寸的均匀程度对温升和热应力的影响

为了便于分析比较这些因素对温升和热应力的影响, 定义 TR_{av} 为模型上的平均温升, TR_{max} 为模型上温升的最大值, P_{max} 为模型上热应力的最大值.

引起氧化锌非线性电阻片内部温度分布不均匀和热应力的直接原因是电流分布不均匀. 图 6 是在不同无序度的 Voronoi 网络(晶格平均尺寸 15 μm)中平均电流密度大约为 40 A/cm² 时, 模型上最高温升 TR_{max} 和最大应力 P_{max} 随时间变化的仿真计算结果. 由于几何结构的均匀程度不同, 电流不均匀程度有较大差别. 为了便于比较, 纵坐标为最大温升 TR_{max} 或最大应力 P_{max} 除以模型上相应的单位体积的 Joule 热功率(即电压梯度与电流密度的乘积, 以 $\text{kW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 为单位)后的数值.

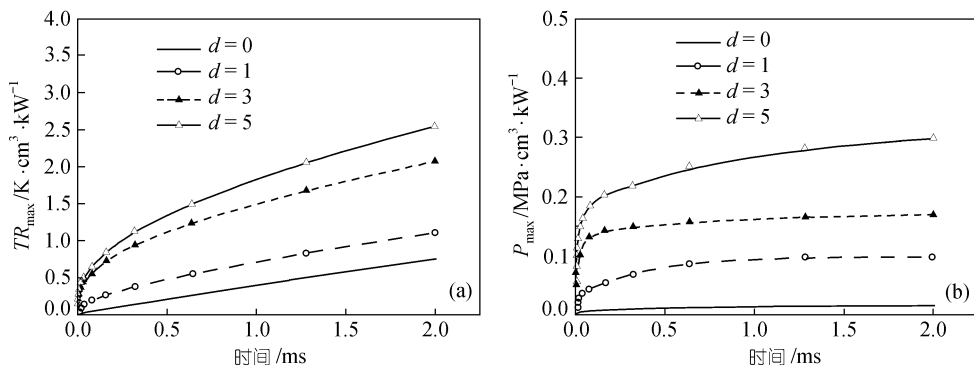


图 6 不同无序度时最高温升 TR_{max} (a)和最大热应力 P_{max} (b)随时间变化的仿真计算结果

如果电流分布绝对均匀, 不计边缘效应以及温度对热传导系数的影响, 电阻片内部的温度将处处相等, 最大温升即平均温升, 上升的速度为 $0.36 \text{ K/kW} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{ms}$. 从图 6 中可看出, $d = 0$ 时, 由于电流集中程度较小, 最大温升几乎随时间线性上升, 上升的速度大约为 $0.375 \text{ K/kW} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{ms}$, 这一数值与电流分布绝对均匀时很接近. 图 6 说明晶粒尺寸越不均匀, 吸收相同过电压能量后电阻片中的最大温升越高, 温度越不均匀, 热应力越大. 从 $d = 0$ 增大到 $d = 5$ 时, 施加 2 ms 方波冲击电流后, 最大温升从 $0.75 \text{ K/kW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增加到 $2.5 \text{ K/kW} \cdot \text{cm}^{-3}$ (增加了 3 倍), 最大热应力从 $0.02 \text{ MPa/kW} \cdot \text{cm}^{-3}$ 增加到 $0.3 \text{ MPa/kW} \cdot \text{cm}^{-3}$ (增加了 15 倍). 经过一定时间后, 最大热应力达到饱和, 这时电阻片内部的温差分布达到一个稳定值, 最大温升上升的速度接近 $0.36 \text{ K/kW} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{ms}$. 电流越集中, 温差达到稳定的时间越长.

2.3 氧化锌晶粒平均尺寸对温度和热应力的影响

氧化锌非线性电阻陶瓷的温度和热应力分布还与其内部的散热有关. 散热由两个因素决定, 一是材料的导热性能, 另一个是内部散热面积和距离. 每种材料的导热系数是固定的, 如氧化锌陶瓷的导热系数约等于 $5.7 \times 10^{-2} \text{ W/cm} \cdot ^\circ\text{C}$. 散热面积和距离除了和电流的不均匀程度

有关外, 还和氧化锌晶粒大小有关. 减小晶粒的平均尺寸可以增加冷却面积, 同时缩短冷却距离, 有利于散热. 图7所示为无序度 $d = 5$ 时氧化锌平均晶粒尺寸对最大温升 $TR_{\max}$ 和最大热应力 $P_{\max}$ 的影响.

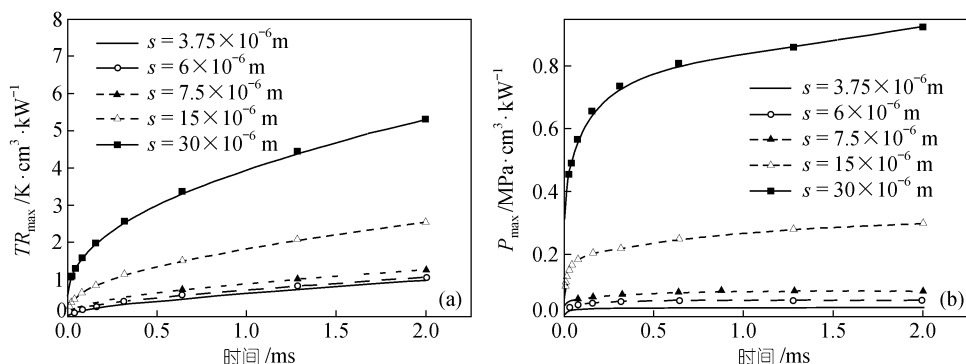


图7 不同平均晶粒尺寸下最高温升 $TR_{\max}$ (a)和最大热应力 $P_{\max}$ (b)随时间变化的仿真计算结果

图7中 $TR_{\max}$ 和 $P_{\max}$ 随时间变化的规律与图6中相似, 都随时间的增加而增加. 氧化锌晶粒平均尺寸 s 等于 $6 \mu m$ 时, 2 ms 后, $TR_{\max}$ 约为 $1 K/kW \cdot cm^{-3}$, $P_{\max}$ 趋近于 $0.05 MPa/kW \cdot cm^{-3}$. 氧化锌晶粒平均尺寸 s 大于 $6 \mu m$ 时, $TR_{\max}$ 约以 $0.16 K/kW \cdot cm^{-3}$ 每微米的速度随 s 的增加而增加, $P_{\max}$ 随 s 的增加速度是每微米 $0.035 MPa/kW \cdot cm^{-3}$.

从图7可以看到减小氧化锌晶粒的平均尺寸可以显著减小电阻片内部的温差和热应力, 从而提高氧化锌非线性电阻陶瓷的冲击能量吸收能力. 以往的文献中都是着重从改善微观结构的均匀性方面来提高冲击能量吸收能力, 但由于制造工艺的限制, 往往很难达到很好的效果, 而减小氧化锌晶粒的平均尺寸相对更为可行而有效. 图8所示的是电子显微镜下普通电阻片和高电位梯度电阻片微观照片的对比.

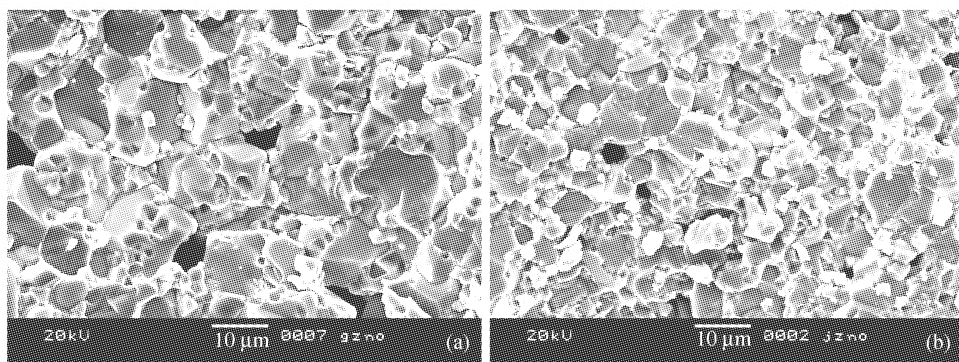


图8 普通阀片(a)和高电位梯度阀片(b)的显微结构

普通电阻片平均晶粒尺寸约 $15 \mu m$, 高电位梯度电阻片平均晶粒尺寸约 $9 \mu m$, 比普通电阻片的小了将近 40%. 晶粒平均尺寸减小后, 单位厚度晶粒和晶界层的数量增加, 电阻片的压敏电压梯度相应地成比例提高. 方波电流密度相同时, 单位体积吸收的能量也成比例增加, 这对电阻片的方波电流通流能力带来了更严峻的考验. 然而, 事实上, 高电位梯度阀片的通流能力比普通阀片高得多. 表2列出了用于 10 kV 电网避雷器的电阻片动作电位梯度和方波通流能力的试验结果. 从表2中可以看到, 相对于普通电阻片, 相同规格的高电位梯度电阻片的电位

梯度增加了 40%，方波耐受电流增加了 66.7%，浪涌能量吸收能力 $= (1.35 \times U_{1mA} \times I_{2ms} \times 0.002 \div (0.25 \times \pi D^2 \times h))$ 增加了 130%。从显微照片上看两种电阻片晶粒分布的均匀性差别不大，高电位梯度电阻片通流容量得到提高的主要原因就是晶粒的平均尺寸减小后，内部电流通道的数量成平方倍增加，等效散热面积增加，距离缩短，有利于内部热传输平衡，从而使温度分布更均匀，热应力减小。

表 2 普通电阻片和高电位梯度电阻片通流容量试验结果

电阻片类型	规格 $D \times h$ /mm	U_{1mA} /kV	2 ms 方波耐受电流 I_{2ms} /A 18 次	浪涌能量吸收能力 /J · cm ⁻³ 18 次
普通电阻片	32 × 30	6.3	120	85
高电位梯度电阻片	32 × 30	8.8	200	197

3 结 论

应用 Voronoi 网络模型分析了氧化锌非线性电阻陶瓷的电流、温度和热应力分布。结果表明，在氧化锌非线性电阻陶瓷上施加冲击电流时，由于其微观结构的不均匀以及各晶界层电气性能差异巨大，氧化锌非线性电阻陶瓷内部会产生电流集中现象，电流集中将引起局部高温和热应力，使电阻片的浪涌能量吸收能力得不到充分利用。

提高氧化锌非线性电阻片晶粒尺寸的均匀程度、减小氧化锌晶粒尺寸的平均大小可以显著降低氧化锌非线性电阻陶瓷内部的温度差异和热应力，从而提高氧化锌非线性电阻的冲击能量吸收能力。由于制造工艺的限制，前者较难实现，后者可通过添加能有效阻止晶粒过分生长的新成分、减小原料粉体粒度和降低烧结温度等措施实现，相对容易，对高电位梯度、大通流容量氧化锌非线性电阻片的开发研究具有很好的参考价值。

参 考 文 献

1 Eda K. Destruction mechanism of ZnO varistors due to high current. Journal of Applied Physics, 1984, 56(10): 2948 ~ 2955

2 Bartkowiak M, Comber M G, Mahan G D. Failure models and energy absorption capability of ZnO varistors. IEEE Trans on PWRD, 1999, 14(1): 152 ~ 162

3 Weaire D, Rivier N. Soap, Cells and statistics-random patterns in two dimensions. Contemp Phys, 1984, 25(1): 59 ~ 99

4 Bartkowiak M, Mahan G D. Nonlinear currents in Voronoi network. Phys Rev, 1995, 51(16): 10825 ~ 10832

5 Tao M, Bui Ai, Dorlanne O, et al. Different single grain junctions within a ZnO varaistor. J App Phys, 1987, 61(4): 1562 ~ 1567

6 Wu W H, He J L, Gao Y M. Properties and Applications of Nonlinear Metal Oxide Varistors (in Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 1998. 166

7 Koch R E, Songster H J. Development of a nonfragmenting distribution surge arrester. IEEE Trans on PAS, 1984, 103(11): 3342 ~ 3352

8 Mizukoshi A, Cozawa J, Shirakawa S, et al. Influence of uniformity on energy absorption capabilities of ZnO oxide elements as applied in arresters. IEEE Trans on PAS, 1983, 102(5): 1384 ~ 1390