

Bystrík Dolník, Maroš Miháč

Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky, Technická univerzita v Košiciach

Účinok zvýšeného teplotného poľa na spekanú ZnO keramiku

Abstrakt. Článok pojednáva o metóde, ktorá bola použitá na urýchlené starnutie spekaného ZnO materiálu s pridaným malým množstvom oxidov kovov vzácných zemín. Ako dominantný faktor, ovplyvňujúci rýchlosť starnutia, bol použitý vplyv externého tepelného poľa. Na vyhodnotenie starnutia boli ako kľúčové elektrofyzikálne parametre uvažované: jednosmerné napätie pri ktorom je hodnota pretekajúceho prúdu 1 mA, zvodový prúd tečúci pri priloženom napätí $0,8U_{pr}$, kde U_{pr} je prirodzené napätie pri hustote elektrického prúdu $0,5 \text{ mA/cm}^2$ a koeficient nelinearity α .

Abstract. Article discusses the method that was used for the accelerated aging of sintered ZnO material with added small amounts of oxides of rare earth metals. As the dominant factor influencing the rate of aging, the external thermal field was used. For the evaluation of aging, selected electrophysical parameters were considered: DC voltage at which flows the current value of 1 mA, leakage current flowing at the applied voltage of $0.8 U_{pr}$, where U_{pr} is the breakdown voltage at electric current density of 0.5 mA/cm^2 and the nonlinearity coefficient α . (**Contribution to Effect of increased temperature field on sintered ZnO ceramics**)

Kľúčové slová: spekaný ZnO, keramika, zvodový prúd, koeficient nelinearity.

Keywords: sintered ZnO, ceramics, leakage current, nonlinearity coefficient.

Úvod

Množstvo vedeckých a odborných publikácií zaoberajúce sa problematikou využitia napäťovo závislých rezistorov na báze ZnO uvádza, že v elektrotechnických resp. elektroenergetických zariadeniach vznikajú problémy súvisiace s prepätiami. Príčina porúch spôsobená prepätím spočíva hlavne v citlivosti zariadení, prístrojov, súčiastok a pod. na napätia, ktoré sú priložené na vstupy zariadení presahujúce prípustné hodnoty stanovené výrobcom. Tento problém možno účinne riešiť pomocou zariadení určené na obmedzovanie prepätí. Takýmto elektrickým zariadením je aj zvodič prepätia na báze oxidov kovov v ktorom sú použité varistory. Silne nelineárna, napäťovo závislá charakteristika je výsledkom precízneho procesu spekania zrn keramiky s prímiesovými oxidmi kovov. Aj keď je varistor takmer bezporuchová súčiastka, štatistiky poukazujú na to, že najväčší problém spojený so životnosťou varistora je vnútorná degradácia mikroštruktúry vplyvom starnutia, ktorá mikroštruktúra má dominantný vplyv na jeho elektrické vlastnosti. Pre účely skúmania starnutia ZnO varistora boli navrhnuté viaceré testovacie metódy s cieľom vysvetliť a zároveň sprístupniť informácie o vlastnostiach varistora po aplikovaní metód urýchleného starnutia pre vedeckú komunitu [1].

Procesy spôsobujúce degradáciu varistorov možno rozdeliť do troch skupín: degradácia spôsobená trvalým prevádzkovým napätím, degradácia zapríčinená impulzmi prúdu s extrémnou amplitúdou a degradácia mikroštruktúry ZnO vplyvom chemických reakcií. Degradácia vplyvom prevádzkového napätia dominovala v období výroby prvej generácie ZnO varistorov. Na zvodiče prepätia vyrábané dnes pôsobi konštantný alebo znižujúci sa zvodový prúd. Ich vlastnosti sú stabilné pri trvalom prevádzkovom napätí a zväčša sa s týmto degradačným procesom nepočíta [2]. Impulzy prúdu spôsobené prepätím môžu podstatne zmeniť voltampérové (V-A) charakteristiky, prípadne aj celkom zničiť varistor. Príčina je spôsobená alebo impulzom prúdu, alebo nesprávnym dimenzovaním zvodiča; toto však nie je dôsledok prirodzenej degradácie. Normy stanovujú, že až do hodnoty maximálneho vybojového prúdu nemá sa vyskytnúť žiadna resp. takmer žiadna degradácia, ale po prekročení maximálnej hodnoty vybojového prúdu môže dôjsť k zmene V-A charakteristiky varistora. K spomínanej zmene dochádza len v oblasti malých zvodových prúdov [2]. Najväčšiu zmenu možno zaznamenať okolo hodnoty prevádzkového napätia. Táto vlastnosť môže byť fyzikálne vysvetlená pomocou nesymetrickej zmeny potenciálu bariéry na hraniciach zrn ZnO keramiky. Počas

pôsobenia prepätia sa z materiálu uvoľňujú najmä kyslíkové ióny, čím sa mení V-A charakteristika. Migrácia iónov je čiastočne reverzibilná, čiže zlepšenie možno dosiahnuť trvalým zaťažením prevádzkovým napätím [2]. Zmena V-A charakteristík, spôsobená chemickými reakciami, sa podstatne líši od zmien, ktoré sú spôsobené namáhaním impulzmi prúdu. Tento druh degradácie môže byť spôsobený napr. čiastočnými výbojmi v plynnej atmosfére zvodiča. Tento jav bol pozorovaný hlavne v starších typoch zvodičov prepätia. Uvedné procesy nie sú reverzibilné a potenciál bariéry na hranici zrn sa znižuje, čím je spôsobené symetrické zväčšenie zvodového prúdu [2].

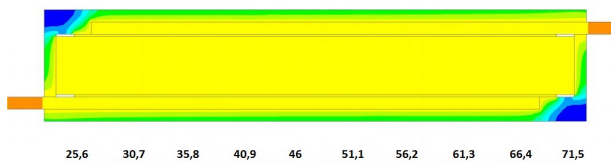
Použitie teplotného poľa v experimente

Impulzy prúdu, ktoré majú veľkú amplitúdu spôsobujú prudké oteplenie varistora. V niektorých prípadoch je teplota až $150 \text{ }^\circ\text{C}$, čo môže spôsobiť tepelný prírast v objeme varistora. Podľa fyzikálnych zákonov, teplo sa šíri všetkými smermi k povrchu varistora, kde sa prejavuje konvekcia, teda odvod tepla do okolia voľným prúdením. Testovanie urýchleným starnutím ZnO varistorov je dôležitá súčasť skúšok pri namáhaní striedavým prepätím. Metóda sa používa tiež na výskum voltampérových (V-A) charakteristík a technologických vzorcov. Jeden zo spôsobov merania je, keď napätie použité pri starnutí, ktoré je výrobcom definované ako maximálne prevádzkové napätie, je priložené na ZnO vzorku 1 000 hodín. Teplota vzorky sa udržiava tak, aby boli dosiahnuté stanovené hodnoty $115 \text{ }^\circ\text{C} \pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$. Na skrátenie doby starnutia vedci navrhli niekoľko rovnocenných spôsobov: zvýšenie napätia, zvýšenie teploty alebo pôsobenie oboch faktorov súčasne. Na druhej strane treba poznamenať, že hoci sa napätie, rovnako ako teplota, považuje za urýchľovač degradačných mechanizmov, využívajú sa súčasne menej, lebo účinky starnutia sú v mnohých prípadoch stále považované za rozporuplné [1]. V niektorých experimentoch bola použitá teplota $135 \text{ }^\circ\text{C}$, so skrátenou dobou starnutia 160 hodín a degradačné napätie bolo nastavené podľa rovnice:

$$U_m = \frac{s \cdot U_{1mA}}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

kde U je veľkosť degradačného napätia, s je konštanta ($s = 0,85$), U_{1mA} je napätie pri ktorom je hodnota pretekajúceho prúdu 1 mA [1]. Existuje množstvo ďalších metód, navrhnuté na základe rôznorodosti varistorov, ktorých vnútorná mikroštruktúra je rozličná. Tiež kvôli metódam spekania keramiky, napr. programovo riadený nárast teploty spekania na začiatku, trvanie maximálnej

teploty spekania a nakoniec riadené klesanie teploty. Nakoniec aj kvôli pridaným prímiesiam, na dosiahnutie optimálnych elektrických parametrov spekaného varistora. Ako príklad možno uviesť testovanie elektrotepelnou degradáciou nasledovne: v prvej etape je na varistor priložené napätie $0,85U_{1mA}$ pri teplote $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ s trvaním 24 h, v druhej etape má priložené napätie hodnotu $0,9U_{1mA}$ pri teplote $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ s trvaním 24 h, v tretej etape $0,95U_{1mA}$ pri teplote $125\text{ }^{\circ}\text{C}$ s trvaním 24 h a nakoniec $0,95U_{1mA}$ pri teplote zvýšenej až na $155\text{ }^{\circ}\text{C}$ s trvaním 24 h. Táto metóda, aplikovaná na testované vzorky, mala za následok narušenie hraníc zrn v štruktúre vzorky, zmenšenie zrnitosti vzorky a vznik plynových medzier [3].



Obr. 1. Teplota v modeli varistora.

Na obr. 2 je zobrazené rozloženie teploty v modeli varistora po 60 sekundách od prechodu impulzu prúdu. Tento čas reprezentuje stav úplného tepelného nasýtenia, pričom sa samozrejme uplatňuje aj konvekcia. Výsledky tepelnej analýzy modelu zodpovedajú výsledkom, ktoré boli overené v laboratórnych podmienkach s maximálnou odchýlkou do 10 % [4]. Z obrázku možno usúdiť, že výrobca varistorov musí brať do úvahy nie len elektrické (nelineárne) vlastnosti, ale aj celkový dizajn rešpektujúci spôsob odvádzania tepla do okolia s cieľom zmenšiť tepelné namáhanie.

Existujú ešte iné testovacie postupy, v ktorých je použité buď jednosmerné napätie, impulzy napätia (prúdu), striedavé napätie kombinované s impulzmi prúdu príp. ich kombinácia s teplotným poľom alebo ešte s iným degradačným faktorom, napr. vlhkosť s definovanou vodivosťou podľa stupňa znečistenia. Spomenuté testovacie podmienky majú za cieľ zabezpečiť jednotný postup v oblasti skúšobníctva alebo priblížiť sa čo najviac prevádzkovým podmienkam. Spomenuté testovacie postupy sa líšia ešte intenzitou degradačného faktora.

Výsledky experimentu

V tabuľke 1 sú uvedené hodnoty vybraných fyzikálnych veličín, ktoré boli merané na ZnO varistoroch po etapách počas aplikovania metódy urýchleného starnutia. Použité vzorky sa bežne dimenzujú na ochranu elektrických zariadení v sieťach nízkeho napätia.

Testovanie vzoriek pomocou urýchleného starnutia bolo navrhnuté po troch etapách. Použitý bol jeden degradačný faktor – zvýšená teplota. Pomocou testovacieho systému bolo možné udržiavať teplotu vzorky na $135\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 7\text{ }^{\circ}\text{C}$ s celkovým trvaním experimentu 3 033 hodín. Trvanie etáp v hodinách je uvedené v tabuľke 1. Sledovali sa tieto veličiny: jednosmerné napätie pri ktorom je hodnota pretekajúceho prúdu 1 mA, zvodový prúd tečúci pri priloženom napätí $0,8U_{pr}$, kde U_{pr} je príznačné napätie pri hustote elektrického prúdu $0,5\text{ mA/cm}^2$ a koeficient nelinearity α definovaný [5]

$$\alpha = \frac{\log(I_2) - \log(I_1)}{\log(V_2) - \log(V_1)} \quad (2)$$

Koeficient nelinearity bol prepočítaný pre stanovený jednosmerný prúd $1\text{ mA} / 1\text{ }\mu\text{A}$ a k nim príslušné jednosmerné napätie bolo odčítané z nameranej V-A charakteristiky v jednotlivých etapách. Pre stanovené prúdy v (2) platia nasledovná relácia: $I_2 > I_1$.

Tabuľka 1. Sledované veličiny na varistore po etapách starnutia.

Čas etapy	Sledovaná fyzikálna veličina		
	U_{1mA}	$I_z (\mu\text{A})$	α
0 h	21,63	0,144	28,47
1 286 h	20,95	0,131	30,37
1 989 h	21,32	0,398	23,76
3 033 h	21,47	0,395	36,39

Záver

Vzájomným porovnaním výsledkov meraní a testovaním urýchleným starnutím ZnO varistorov možno konštatovať:

- napätie U_{pr} má ponajprv klesajúci trend, po 1 300 hodinách narastá, ale ani po 3 000 hodinách neprekročí počiatočnú hodnotu zodpovedajúcu novej vzorke;
- zvodový prúd má v prvej fáze experimentu klesajúci trend, no na konci experimentu po 3 000 hodinách je zvodový prúd 2,7-krát väčší;
- hodnota koeficientu nelinearity α má v experimente kolísajúci charakter.

Na viac detailnú charakterizáciu procesu starnutia treba urobiť experiment s dlhším trvaním ako 3 000 hodín, resp. aplikovať väčšiu teplotu.

Literatúra

- [1] He, Jin-Liang et. al: Aging Characteristics and mechanism of ZnO Nonlinear Varistors. Xian: Proceedings of The 6th international Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials, 21.– 26. Jún 2000.
- [2] [Heinrich, C. Hinrichsen V.: Diagnostics and Monitoring of Metal-Oxide Surge Arresters in High-Voltage Networks – Comparison of Existing and Newly Developed Procedures. Berlin: Power Delivery, IEEE Transaction on, roč. 16, č. 1, jan. 2001.
- [3] Nahm, C.: Nonlinear electrical properties and DC accelerated aging characteristics of ZnO-Pr₆O₁₁-CoO-Cr₂O₃-Dy₂O₃-based varistors. Busan: Solid State Communications, 2003, s. 389-393.
- [4] M. Glasa.: Elektrické a tepelné analýzy varistorov na báze oxidov kovov [online]. Bratislava: STU, 2012. [s.a.]. [cit. 2013-05-30]. Dostupné na internete: <<http://www.posterus.sk/?p=13971>>.
- [5] Nahm, C. - W. Electrical Properties and Dielectric Characteristics CCT-doped Zn/Pr-based Varistors with Sintering Temperature. Transactions on Electrical and Electronic Materials, roč. 10, č. 3, 2009, s. 80–84.

Podakovanie



Podporujeme výskumné aktivity na Slovensku / Projekt je spolufinancovaný zo zdrojov EÚ. We support research activities in Slovakia/This project is being co-financed by the European Union. Tento príspevok vznikol vďaka podpore v rámci operačného programu Výskum a vývoj, pre projekt: Univerzitný vedecký park TECHNICOM pre inovačné aplikácie s podporou znalostných technológií, kód ITMS: 26220220182, spolufinancovaný zo zdrojov Európskeho fondu regionálneho rozvoja.

Autori: Bystrík Dolník, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: bystrik.dolnik@tuke.sk

Maroš Miháč, Katedra elektroenergetiky, Fakulta elektrotechniky a informatiky Technickej univerzity v Košiciach, Letná 9, 042 00 Košice, E-mail: maros.mihac@student.tuke.sk