

CONTRIBUȚII PRIVIND ÎMBUNĂȚIREA PERFORMANȚELOR FUNCȚIONALE ALE VARISTOARELOR PE BAZĂ DE OXIZI METALICI

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor
la

Universitatea POLITEHNICA Timișoara
în domeniul INGINERIE ENERGETICĂ
de către

Mihaela FRIGURĂ-ILIASA

Conducător științific:	Prof.univ.dr.ing.	Petru ANDEA
Referenți științifici:	Prof.univ.dr.ing.	Mihai Octavian POPESCU
	Prof.univ.dr.ing.	Ioan FELEA
	Conf.univ.dr.ing.	Doru VĂȚĂU

Data susținerii tezei: 24 octombrie 2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---|--|
| 1. Automatică | 9. Inginerie Mecanică |
| 2. Chimie | 10. Știința Calculatoarelor |
| 3. Energetică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 4. Inginerie Chimică | 12. Ingineria Sistemelor |
| 5. Inginerie Civilă | 13. Inginerie Energetică |
| 6. Inginerie Electrică | 14. Calculatoare și Tehnologia Informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor |
| 8. Inginerie Industrială | 16. Inginerie și Management |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

PREFAȚĂ

Această teză de doctorat este rezultatul activității desfășurate în cadrul Departamentului de Electroenergetică al Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică, din Universitatea POLITEHNICA Timișoara, sub îndrumarea permanentă, constantă, generoasă și continuă a conducătorului științific, domnului Prof.dr.ing. Petru ANDEA. Domniei sale îi adresez cele mai respectuoase mulțumiri, și pe această cale, pentru modul în care a reușit să mă ghideze și să mă formeze în această perioadă.

Echipamentele moderne de protecție împotriva supratensiunilor sunt un domeniu de mare actualitate, atât la noi în țară, dar mai ales pe plan mondial. În contextul general al asigurării calității energiei electrice, precum și al compatibilității electromagnetice, aplicarea celor mai noi soluții de protecție împotriva oricărui tip de supratensiune este o prioritate a sectorului electroenergetic. Varistoarele pe bază de oxizi metalici reprezintă soluția tehnică cea mai utilizată în construcția acestor aparate, și, prin urmare, îmbunătățirea performanțelor lor electrice și energetice determină apariția generațiilor viitoare de protecții împotriva supratensiunilor.

Lucrarea este o sinteză a rezultatelor cercetărilor, în primul rând din perioada 2009-2014, în cadrul studiilor doctorale desfășurate în domeniul Inginerie Energetică, dar și a unor preocupări anterioare, din perioada 2006-2009. În toți acești ani am avut ocazia să colaborez și cu cercetători din cadrul Laboratorului LAPLACE al Universității PAUL SABATIER din Toulouse, îndeosebi cu dl. prof. dr.ing. Jean-Pascal CAMBRONNE, dl. dr.ing. Chabanne TALHI, precum și cu fondatorul școlii de materiale electrice neliniare din U.P.S., dl. Prof.dr.ing. Bui AI. De asemenea, aș dori să menționez și excelenta colaborare, prin intermediul Centrului Regional de Inovare și Transfer Tehnologic TEHIMPULS, pe care am avut-o cu firma VARSİ d.o.o. din Slovenia, singurul producător european de varistoare de joasă tensiune.

Aș vrea să evidențiez excelenta colaborare pe care am avut-o cu colectivul de Aparare și Echipamente Electrice din cadrul Departamentului de Electroenergetică și anume domnii: Prof.dr.ing. Flavius Dan ȘURIANU, Prof.dr.ing. Alexandru VASILIEVICI și Conf.dr.ing. Doru VĂȚĂU.

Mulțumesc și celorlalte cadre didactice care m-au sprijinit în formarea mea profesională, în mod special D-lui Prof.dr.ing. Ștefan KILYENI, pentru numeroasele sfaturi și recomandări fără de care această lucrare nu ar fi putut fi realizată. Aș vrea să menționez și excelenta colaborare pe care am avut-o cu colectivul Școlii Doctorale a U.P.T.

Aș dori să adresez mulțumiri și celorlalți membri ai Comisiei de analiză a tezei de doctorat, care nu au fost menționați până acum, anume Prof.dr.ing. Mihai Octavian POPESCU (Universitatea POLITEHNICA din București), Prof.dr.ing. Ioan FELEA (Universitatea din Oradea), pentru atenția cu care au parcurs teza de doctorat, pentru criticile și aprecierile formulate și sfaturile primite.

Nu în ultimul rând, aș vrea să mulțumesc soțului meu, fără de sprijinul căruia această teză nu s-ar fi materializat, fiicei mele, precum și tuturor prietenilor și colaboratorilor mei pentru suportul necondiționat și încrederea de care au dat dovadă în toți acești ani.

Timișoara, Octombrie 2014

Mihaela Frigură-Iliasa

Frigură-Iliasa, Mihaela

**CONTRIBUȚII PRIVIND ÎMBUNĂȚĂȚIREA PERFORMANȚELOR
FUNCȚIONALE ALE VARISTOARELOR PE BAZĂ DE OXIZI
METALICI**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 13, Nr. 11, Editura Politehnica, 2014,
188 pagini, 81 figuri, 18 tabele

ISSN: 2066-5156

ISSN-L: 2066-5156

ISBN: 978-606-554-872-5

Cuvinte cheie: Varistoare pe bază de ZnO, amestecuri de oxizi metalici,
performanțe electrice, performanțe energetice, tehnologie de fabricație

Rezumat: Tematica tezei se încadrează în preocupările actuale din domeniul creșterii calității energiei electrice distribuită consumatorilor finali, al asigurării unui grad sporit de protecție împotriva supratensiunilor pentru aparatura electronică sensibilă, prin implementarea celor mai noi soluții tehnice existente pe plan mondial. Varistoarele pe bază de amestecuri de oxizi metalici (ca aditivi ai componentului principal, oxidul de zinc) reprezintă dispozitivele cele mai utilizate în acest sens, integrate în construcția unor echipamente performante de protecție.

Prin urmare, îmbunătățirea datelor lor constructive, reprezintă factorul principal de progres în acest domeniu. Prin creșterea performanțelor electrice, a coeficientului de neliniaritate, a capacității de absorbție în energie și reducerea curentului de scurgere în regim permanent, aceste echipamente de protecție împotriva supratensiunilor se adaptează și mai bine cerințelor impuse de consumatori.

Toate aplicațiile și rezultatele acestei teze se referă în mod direct la stagiile efectuate în decursul ultimilor ani de către autoare în cadrul Laboratorului Génie Electrique – LAPLACE al Universității PAUL SABATIER din Toulouse, Franța. Principalele îmbunătățiri funcționale care pot fi aduse acestor varistoare, integrate în echipamente de protecție împotriva supratensiunilor, rezultă din modificarea tehnologiei de fabricație a acestora, prin modificarea compoziției chimice inițiale și a unor parametri ai ciclului de sinterizare (temperatură și presiune). Aplicarea unei metode statistice (metoda planurilor factoriale) pentru identificarea rolului prioritar al fiecărui aditiv constituie un instrument matematic performant în sprijinul stabilirii unor noi compoziții chimice pentru varistoarele studiate.

Varistoarele produse după noua tehnologie au fost testate, atât în regim de serviciu permanent, cât și în regim de impuls de curent, rezultatele măsurătorilor confirmând valabilitatea noilor compuși. Noile îmbunătățiri ale tehnologiei de fabricație pot fi implementate în mod direct la producătorii de varistoare, aceasta fiind una dintre prioritățile continuării acestei lucrări.

CUPRINS

ACRONIME	8
LISTA DE FIGURI	9
LISTA DE TABELE	12
1. INTRODUCERE	13
1.1. Obiectul și actualitatea temei	13
1.2. Obiectivele și structura tezei	15
1.3. Realizarea și oportunitatea tezei	19
2. MATERIALE SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE OXIZI METALICI	21
2.1. Principalele materiale semiconductoare pe bază de oxizi metalici	21
2.1.1. Generalități.....	21
2.1.2. Aplicații ale materialelor semiconductoare pe bază de oxizi metalici	23
2.1.2.1. Senzori de gaz pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale	23
2.1.2.2. Senzori pentru controlul combustiei	24
2.1.2.3. Senzori pentru controlul gazelor toxice și explozive	24
2.1.2.4. Senzori de umiditate pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale.....	26
2.2. Varistoare pe bază de oxizi metalici.....	28
2.2.1. Microstructura, proprietățile fizico-chimice și avantajele varistoarelor pe bază de oxizi metalici	29
2.2.2. Caracteristica statică curent-tensiune pentru un varistor pe bază de ZnO.....	40
2.3. Concluzii	44
2.4. Contribuții personale	46
3. MODELELE MATEMATICE PRIVIND STUDIUL MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE OXIZI METALICI	47
3.1. Studiul conductivității varistoarelor pe bază de oxizi metalici	47
3.1.1. Modelul M. Matsuoka	47
3.1.2. Modelul J.D. Levine.....	48
3.1.3. Modelul lui G.E. Pike și C.H. Seager	49
3.1.4. Modelul L.M. Levinson, H.R. Philip, G.D. Mahan	50
3.1.5. Modelul J. Bernasconi.....	50
3.1.6 Modelul O. Dorlanne	50
3.2. Studiul degradării varistoarelor pe bază de oxizi metalici	53
3.2.1. Modelul K. Eda și colaboratorii.....	54
3.2.2. Modelul T.K. Gupta și colaboratorii.....	56
3.2.3. Modelul C.G. Shirley și W.M. Paulson	56
3.2.4. Distrugerea	57
3.3. Proprietățile fizico-chimice ale amestecurilor de oxizi metalici	58
3.3.1. Impedanța complexă a varistoarelor	60

3.3.2. Polarizarea dielectrică	63
3.4. Concluzii	65
3.5. Contribuții personale	66
4. TEHNOLOGIA DE FABRICAȚIE ȘI ÎNCERCĂRILE SPECIFICE	
VARISTOARELOR PE BAZĂ DE OXIZI METALICI.....	67
4.1. Compoziția chimică finală a varistoarelor pe bază de oxizi metalici	67
4.2. Etapele și operațiile procesului de fabricație	69
4.3. Influența tehnologiei de fabricație asupra proprietăților varistoarelor	77
4.4. Metodele de încercare a varistoarelor	81
4.4.1. Caracteristica curent-tensiune în regim permanent	83
4.4.2. Încercări în regim de impuls	85
4.4.3. Măsurători privind gradul de uzură al varistoarelor	87
4.5. Concluzii	88
4.6. Contribuții personale	90
5. STUDIUL INFLUENȚEI TEHNOLOGIEI DE FABRICAȚIE ASUPRA	
PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE VARISTOARELOR	91
5.1. Contextul studiului	91
5.2. Materialele utilizate	93
5.3. Influența temperaturii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale	
materialelor varistoare	94
5.4. Influența presiunii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale	
materialelor varistoare	109
5.5. Concluzii	114
5.6. Contribuții personale	115
6. METODA PLANURILOR FACTORIALE	117
6.1. Generalități	117
6.2. Natura metodei.....	119
6.2.1. Metoda clasică de experimentare.....	119
6.2.2. Metoda planurilor factoriale	120
6.3. Etapele aplicării metodei planurilor factoriale.....	121
6.3.1. Alegerea modelului	121
6.3.2. Stabilirea unui plan factorial complex.....	122
6.3.3. Experimentarea	123
6.3.4. Determinarea efectelor.....	124
6.3.5. Verificarea valabilității modelului	125
6.4. Aplicarea Metodei Planurilor Factoriale	128
6.5. Concluzii	135
6.5. Contribuții personale	138
7. EVALUAREA EFECTULUI INDIVIDUAL AL FIECĂRUI ADITIV	139
7.1. Metodologia de lucru	139
7.2. Măsurători ale caracteristicii electrice (J până la J_F)	141
7.2.1. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de	
Sb_2O_3	141
7.2.2. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de	
MnO_2	142
7.2.3. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de	
Cr_2O_3	143

7.2.4. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de Co_3O_4	144
7.3. Măsurători ale intensității electrice de deschidere (E_s)	145
7.3.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3	145
7.3.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO_2	146
7.3.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr_2O_3	148
7.3.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4	149
7.4. Măsurători ale coeficientului de neliniaritate (α)	150
7.4.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3	150
7.4.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO_2	151
7.4.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr_2O_3	152
7.4.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4	153
7.5. Măsurători în regim de impuls	154
7.5.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3	156
7.5.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO_2	157
7.5.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr_2O_3	158
7.5.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4	159
7.6. Concluzii	160
7.7. Contribuții personale	161
8. CONCLUZII ȘI PERSPECTIVE	163
8.1. Rezultatele cercetării	163
8.2. Concluziile principale	165
8.3. Contribuțiile personale și originale	167
8.4. Perspectivele continuării studiului	169
ANEXE	171
Anexa 1. Secveță de program C pentru aplicarea metodei planurilor factoriale	171
Anexa 2. Procedură C pentru simularea funcționării generatorului de impuls	174
Anexa 3. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Sb_2O_3	178
Anexa 4. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de MnO_2	179
Anexa 5. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Cr_2O_3	180
Anexa 6. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Co_3O_4	181
BIBLIOGRAFIE	182

ACRONIME

ANRE	Agenția Națională de Reglementare în domeniul Energiei
ARCE	Agenția Română pentru Conservarea Energiei
CA(AC)	Curent Alternativ
CC(DC)	Curent Continuu
DIN	Deutsches Institut für Normung (Institutul German de Standardizare)
DG	Distributed Generation (Generare Distribuită)
EAD	Echipament Achiziție Date
ENEL	Distribuitorul Regional de Energie Electrică
HG	Hotărâre de Guvern
HMI	Human Machine Interface (Interfață Om-Mașină)
IEA	International Energy Agency (Agenția Internațională a Energiei)
IEC(CEI)	International Electrotechnical Commission (Comisia Internațională pentru Electrotehnică)
IEEE	Institute of Electrical and Electronics Engineers
LEA	Linie Electrică Aeriană
LES	Linie Electrică Subterană
MCOV	Maximum Continuous Operating Voltage (Tensiune Maximă în C.C.)
PMU	Power Management Unit (Unitate Centrală de Gestiune)
PWM	Pulse Width Modulation (Modulare a Lățimii de Puls)
RED	Rețea Electrică de Distribuție
RET	Rețea Electrică de Transport
RMS	Root Mean Square (valoare Efectivă)
SCADA	Supervisory Control And Data Acquisition (Sistem de Măsurare și Control)
SGBD	Sistem de Gestiune a Bazelor de Date
SEE	Sistem Electro Energetic
SEN	Sistemul Energetic Național
SR-EN	Standard Românesc – Normă Europeană
SRE	Surse Regenerabile de Energie
TOV	Temporary Over Voltage (Supratensiune Temporară)
UE	Uniunea Europeană
WEC	World Energy Council (Consiliul Mondial al Energiei)

LISTA DE FIGURI

Nr.crt.	Nr.Fig.	Titlul figurii
1	Fig.2.1.	Schema de principiu a unui senzor ceramic pentru gaze
2	Fig.2.2.	Gama de sensibilitate a senzorului ceramic pentru gaze
3	Fig.2.3.	Variația rezistenței senzorului în funcție de concentrația gazului
4	Fig.2.4.	Caracteristicile funcționale ale senzorului
5	Fig.2.5.	Variația raportului R_A/R_G în funcție de temperatură
6	Fig.2.6.	Timpul de răspuns al senzorului și influența umidității
7	Fig.2.7.	Dependența rezistenței electrice față de frecvență
8	Fig.2.8.	Schema simplificată a senzorului ceramic din TiO_2-SnO_2 pentru detectarea umidității
9	Fig.2.9.	Timpul de răspuns al senzorului
10	Fig.2.10.	Variația rezistivității funcție de temperatură
11	Fig.2.11.	Analiza degradării senzorului
12	Fig.2.12.	Comportamentul senzorului față de alte gaze
13	Fig.2.13.	Simbolul varistorului
14	Fig.2.14.	a. Microstructura unui varistor pe bază de ZnO văzută la microscopul electronic b. Microstructura și compoziția spectrală a unui varistor
15	Fig.2.15.	Schema echivalentă a unui varistor elementar
16	Fig.2.16.	Microstructura unui varistor pe bază de ZnO: a). teoretică (idealizată); b) reală.
17	Fig.2.17.	Secțiune de principiu printr-un varistor
18	Fig.2.18.	Alegerea diametrului varistorului
19	Fig.2.19.	Tipuri constructive și serii de varistoare pentru joasă tensiune
20	Fig.2.20.	Varistoare pe bază de ZnO pentru aplicații la joasă tensiune
21	Fig.2.21.	Serie de varistoare pe bază de ZnO
22	Fig.2.22.	Varistoare ZnO pentru aplicații speciale
23	Fig.2.23.	Schema electrică de principiu a protecției paralele
24	Fig.2.24.	Caracteristici curent – tensiune comparative pentru varistoare SiC și ZnO
25	Fig.2.25.	Caracteristica electrică a unui material varistor
26	Fig.2.26.	Principalele aplicații ale materialelor semiconductoare pe bază de ZnO
27	Fig.3.1.	Modelul teoretic al lui J.D.Levine
28	Fig.3.2.	Modelul teoretic al lui Pike
29	Fig.3.3.	Diagrama benzilor de energie
30	Fig.3.4.	Evoluția teoretică a înălțimii barierei de potențial (ϕ) cu tensiunea aplicată (U) unui spațiu intergranular
31	Fig.3.5.	Diagrama schematică a pierderilor în oxigen
32	Fig.3.6.	Deformarea barierei Schottky datorată câmpului electric și barierele deformate asimetric conform situației anterioare
33	Fig.3.7.	Schema echivalentă a unui varistor elementar
34	Fig.3.8.	Schema echivalentă a varistorului pentru diverse frecvențe

35	Fig.4.1.	Procesul de fabricare al unui varistor
36	Fig.4.2.	Cântărirea amestecului inițial
37	Fig.4.3.	Instalația de măcinare și amestecare
38	Fig.4.4.	Preîncălzirea și uscarea amestecului
39	Fig.4.5.	a. Etuva pentru uscare și încălzire ușoară b. Instalația pentru presare
40	Fig.4.6.	a. Instalația pentru realizarea primului palier de încălzire b. Cuptorul programabil pentru temperaturi ridicate
41	Fig.4.7.	Parametrii ciclului termic
42	Fig.4.8.	Rezultatul fazelor principale ale procesului tehnologic
43	Fig.4.9.	Instalația pentru încercări în regimuri permanente
44	Fig.4.10.	Schema electrică a instalației pentru încercări în regimuri permanente
45	Fig.4.11.	Vedere de ansamblu a generatorului de impulsuri
46	Fig.4.12.	Schema electrică a generatorului de impulsuri
47	Fig.4.13.	Camera climatică
48	Fig.5.1.	Varistoare cu 2 oxizi aditivi, sinterizate la temperaturi diferite
49	Fig.5.2.	Varistoare cu 5 oxizi aditivi, sinterizate la temperaturi diferite
50	Fig.5.3.	Dependența pierderilor de masă în funcție de temperatura de sinterizare
51	Fig.5.4.	Influența temperaturii de sinterizare asupra curentului de scurgere
52	Fig.5.5.	Influența temperaturii de sinterizare asupra tensiunii de deschidere pentru cele două materiale cu 2 și 5 oxizi aditivi
53	Fig.5.6.	Pierderile masice (în procente) în funcție de grosimea varistoarelor prntru un material cu 5 oxizi aditivi, pentru diverse temperaturi de sinterizare
54	Fig.5.7.	Pierderile masice (în procente) în funcție de grosimea varistoarelor prntru un material cu 5 oxizi aditivi, pentru diverse temperaturi de sinterizare
55	Fig.5.8.	Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 5 oxizi aditivi, având diverse temperaturi de sinterizare
56	Fig.5.9.	Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi, în funcție de temperatura de sinterizare a fiecărui eșantion
57	Fig.5.10.	Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 2 oxizi aditivi, având diverse temperaturi de sinterizare
58	Fig.5.11.	Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la 1300 grade Celsius
59	Fig.5.12.	Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 2 și 5 oxizi aditivi
60	Fig.5.13.	Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la presiuni de 500 și, respectiv, 1000 kgf/cm ²
61	Fig.5.14.	Caracteristicile coeficientului de neliniaritate pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la presiuni de 500 și, respectiv, 1000 kgf/cm ²
62	Fig.6.1.	Procesul de achiziție a cunoștințelor

-
- 63** **Fig.6.2.** Răspunsul Y în funcție de factorul X_i
- 64** **Fig.6.3.** Realizarea interpolării liniare pentru E_s în funcție de concentrația molară a Sb_2O_3
- 65** **Fig.7.1.** Caracteristica electrică pentru variația Sb_2O_3
- 66** **Fig.7.2.** Caracteristica electrică pentru variația MnO_2
- 67** **Fig.7.3.** Caracteristica electrică pentru variația Cr_2O_3
- 68** **Fig.7.4.** Caracteristica electrică pentru variația Co_3O_4
- 69** **Fig.7.5.** Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Sb_2O_3
- 70** **Fig.7.6.** Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația MnO_2
- 71** **Fig.7.7.** Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Cr_2O_3
- 72** **Fig.7.8.** Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Co_3O_4
- 73** **Fig.7.9.** Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Sb_2O_3
- 74** **Fig.7.10.** Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația MnO_2
- 75** **Fig.7.11.** Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Cr_2O_3
- 76** **Fig.7.12.** Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Co_3O_4
- 77** **Fig.7.13.** Impulsul pentru testare (forma standard pentru curent și oscilogramă pentru curent și tensiune)
- 78** **Fig.7.14.** Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Sb_2O_3
- 79** **Fig.7.15.** Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația MnO_2
- 80** **Fig.7.16.** Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Cr_2O_3
- 81** **Fig.7.17.** Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Co_3O_4

LISTA DE TABELE

Nr.crt.	Nr.Tab.	Titlul tabelului
1	Tab.2.1.	Comparație a proprietăților dispozitivelor de protecție la supratensiuni
2	Tab.3.1.	Proprietățile fizico-chimice ale oxizilor metalici din compoziția varistoarelor
3	Tab.4.1.	Compoziția chimică finală a unui varistor și proprietățile fizico-chimice ale fiecărui constituent (5 oxizi aditivi)
4	Tab.4.2.	Compoziția chimică finală a unui varistor și proprietățile fizico-chimice ale fiecărui constituent (2 oxizi aditivi)
5	Tab.4.3.	Compoziția chimică inițială a unui varistor (5 oxizi aditivi)
6	Tab.4.4.	Compoziția chimică inițială a unui varistor (2 oxizi aditivi)
7	Tab.4.5.	Influența unor aditivi asupra proprietăților varistorului
8	Tab.4.6.	Influența unor elemente chimice asupra proprietăților fizico-chimice ale varistoarelor, sau asupra celor electrice
9	Tab.4.7.	Dependența caracteristicilor electrice de concentrația aditivilor și temperatura de sinterizare
10	Tab.5.1.	Compoziția în procente molare a materialului cu 2 oxizi aditivi
11	Tab.5.2.	Compoziția în procente molare a materialului cu 5 oxizi aditivi
12	Tab.6.1.	Planul factorial complet 2^2
13	Tab.6.2.	Planul factorial complet 2^2 în reprezentare matricială
14	Tab.6.3.	Planul factorial complet 2^2 cu considerarea interacțiunilor
15	Tab.6.4.	Planul factorial complet 2^3 cu considerarea interacțiunilor
16	Tab.6.5.	Rezultatul complet al aplicării planului factorial 2^4
17	Tab.6.6.	Rezultatul interpolării liniare pentru intensitatea câmpului electric de prag, E_s în funcție de concentrația molară de Sb_2O_3
18	Tab.7.1.	Compoziția chimică a familiilor de varistoare studiate

1. INTRODUCERE

Echipamentele de protecție contra supratensiunilor care utilizează varistoare pe bază de ZnO sau amestecuri de oxizi metalici au fost concepute inițial pentru aplicații la medie și înaltă tensiune. Ele au fost realizate și pentru domeniul de joasă tensiune începând cu anii `80. Astăzi ele reprezintă soluția tehnică cea mai utilizată pentru realizarea unor protecții eficiente contra supratensiunilor.

1.1. Obiectul și actualitatea temei

Extinderea rețelelor de distribuție la joasă tensiune, atât la noi în țară, cât și în străinătate, precum și a rețelelor electrice de telecomunicații, a condus la apariția unor mijloace eficiente de protecție împotriva supratensiunilor care pot apărea în aceste rețele. În plus, asistăm la o creștere accentuată a numărului consumatorilor electrici extrem de sensibili la modificările tensiunii de alimentare în general (ca frecvență, amplitudine, formă etc.). Dintre acești consumatori amintim: tehnica de calcul, aparatura electronică de măsură, de control, electronica de putere, aparatura video, audio, consumatorii electrocasnici, unii consumatori industriali. Supratensiunile pot avea chiar efecte distrugătoare asupra acestor consumatori având în construcția lor materiale cu rigiditate dielectrică foarte redusă. Prețul de cost ridicat al acestor consumatori justifică necesitatea unor sisteme performante de protecție contra supratensiunilor [4].

În ultimii ani s-au intensificat și studiile privind compatibilitatea electromagnetică și asigurarea calității energiei, în primul rând ca o consecință directă a preocupărilor furnizorilor de energie electrică privind calitatea serviciilor prestate. Se remarcă și interesul crescut al producătorilor de aparatură electronică în general (și nu numai) privind posibilitatea integrării unor module de protecție contra supratensiunilor chiar în construcția produselor care urmează a fi protejate.

Pe lângă eforturile depuse atât de către producătorii de electricitate cât și de către producătorii de aparatură electronică și electrotehnică, trebuie evidențiată și apariția unei noi categorii de sisteme de protecție contra supratensiunilor, care vizează în mod direct consumatorul de electricitate și utilizatorul de aparatură electronică. Aceste sisteme de protecție sunt destinate a funcționa în instalațiile de distribuție la joasă tensiune din clădiri. Rolul lor este de a completa protecțiile contra supratensiunilor existente în rețeaua de alimentare sau în interiorul consumatorilor. Prin interpunerea lor între rețea și consumator se realizează o coordonare și o selectivitate a protecțiilor (ele fiind montate în zona tablourilor de distribuție, a prizelor) [83].

În paralel, pe plan mondial și european au apărut și standarde referitoare la selectivitatea protecțiilor la supratensiune precum și la construcția și performanțele echipamentelor de protecție. Pentru moment, în România nu există un standard privind protecția rețelelor electrice de joasă tensiune împotriva supratensiunilor. De asemenea nu există standarde privind proiectarea, construcția, încercările și

performanțele echipamentelor de protecție contra supratensiunilor destinate a funcționa la joasă tensiune sau în rețele de telecomunicații. Odată cu adrearea României la Uniunea Europeană, o mare parte din standardele europene privind protecția contra supratensiunilor vor fi adoptate și la noi în țară, sub sigla SR EN. De aceea în această lucrare se vor face referiri mai ales la standardele europene (franceze și germane), alături de standardele internaționale CEI (IEC) [101], [102].

Apariția echipamentelor de protecție contra supratensiunilor care utilizează rezistențe variabile bazate pe oxizi metalici este o consecință directă a preocupărilor care există la ora actuală în lume vizând îmbunătățirea calității și continuității serviciilor de alimentare cu energie electrică, creșterea siguranței în exploatarea rețelelor electrice, precum și satisfacerea cerințelor unor categorii speciale de utilizatori ai energiei electrice. Deși există o cerere potențială imensă de astfel de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor (care ar trebui introduse în fiecare tablou de distribuție la joasă tensiune, în prizele care alimentează consumatori sensibili etc.) piața românească din domeniu este practic inexistentă, fapt datorat în primul rând unei slabe informări a consumatorului privind riscurile existente (de multe ori se consideră că o protecție la supracurent de tip siguranță fuzibilă este suficientă). Lipsa aplicării unui standard (sau, mai ales, neaplicarea lui) care să impună prezența unor astfel de protecții la joasă tensiune este o altă cauză a inexistenței echipamentelor de protecție contra supratensiunilor. În prima parte a lucrării de față se va face o analiză critică a standardelor și soluțiilor tehnice existente, atât în sectorul electroenergetic, cât și în sectorul producției de varistoare.

Principala problemă care apare în exploatarea acestora este asigurarea proprietăților electrice optime (curent de scurgere, caracteristică electrică, coeficient de neliniaritate și capacitate de absorbție în energie). Prin aceasta se dorește menținerea echipamentului în stare optimă de funcționare, un timp cât mai îndelungat, știut fiind că, în cazul varistoarelor pe bază de ZnO, curentul electric care se stabilește prin dispozitiv este puternic influențat de temperatură. Această lucrare își propune să ofere unele soluții tehnice privind ameliorarea proprietăților fizico-chimice ale materialelor varistoare, din perspectiva realizării unor produse noi. Soluțiile care vizează varistorul propriu-zis țin de domeniul chimiei și fizicii materialelor, dar în directă corelare cu domeniul de aplicabilitate, anume cel energetic, care dictează atât valorile acestor mărimi, cât și tehnicile de încercare ale acestor materiale.

Domeniul de utilizare al varistoarelor pe bază de ZnO este extrem de vast, fiind înglobate în construcția unor echipamente de protecție contra supratensiunilor destinate a funcționa la orice nivel de tensiune, atât în curent continuu cât și alternativ. Aplicațiile care fac apel la aceste echipamente de protecție sunt extrem de numeroase, de la rețelele de transport și distribuție a energiei electrice, la rețelele de transport urban, feroviar, de telecomunicații civile și militare. În ultimul timp se fac cercetări privind utilizarea varistoarelor pe bază de ZnO pentru protecția contra supratensiunilor a dispozitivelor electronice de putere. Concluziile emise în această teză sunt valabile pentru toată gama de varistoare existente, indiferent de domeniul de aplicație și de tensiunea lor nominală [88].

Orice aparat, echipament sau instalație electrică este proiectat să funcționeze la o tensiune nominală, ceea ce corespunde unui anumit nivel de izolație. În timpul funcționării, el este alimentat la o tensiune de serviciu, apropiată foarte mult de tensiunea nominală.

Orice creștere a tensiunii de alimentare peste valoarea maximă a tensiunii de serviciu reprezintă o supratensiune.

Supratensiunile conduc la solicitări anormale ale izolațiilor tuturor componentelor rețelei electrice (izolatori ai rețelei, transformatoare, întreruptoare, separatoare, aparate de măsură și control, alte aparate și echipamente din stațiile electrice), iar în lipsa unor mijloace de protecție adecvate, pot ajunge chiar până la utilizatori, cu consecințe imprevizibile asupra consumatorilor conectați la rețea, sau mai grav, asupra vieții sau sănătății operatorilor umani.

În concluzie, așa cum am evidențiat, varistoarele pe bază de ZnO și echipamentele care le integrează sunt un domeniu de foarte mare actualitate, atât în România, cât și pe plan mondial. Studiul tehnologiei de fabricație a acestei categorii de dispozitive integrate în echipamente de protecție constituie de asemenea o temă de mare actualitate [14].

1.2. Obiectivele și structura tezei

Obiectivul principal, urmărit în cadrul tezei, este studiul ameliorării performanțelor electrice ale echipamentelor de protecție contra supratensiunilor care utilizează varistoare pe bază de ZnO, în scopul obținerii unor soluții tehnice care pot fi utilizate în practică, în vederea unei mai bune funcționări a acestor echipamente, bazate pe o nouă tehnologie de fabricație a materialelor varistoare integrate în construcția lor.

Prin aplicarea acestor soluții tehnice se mărește fiabilitatea echipamentelor de protecție, crește durata lor de viață și siguranța în exploatare și nu în ultimul rând se obține și o îmbunătățire a performanțelor lor.

Soluțiile tehnice propuse și analizate în această teză, prin simplitatea lor, asigură, în situația aplicării lor în practică, o rentabilitate economică previzibilă.

Întrebarea centrală, la care se încearcă a se găsi un răspuns în paginile acestei teze este: "Ce trebuie făcut pentru a îmbunătăți performanțele materialelor semiconductoare din structura varistoarelor?".

Întregul demers teoretic și aplicativ este realizat prin perspectiva fabricantului și utilizatorului de varistoare integrate în echipamente electrice de protecție contra supratensiunilor [47].

S-a încercat a se evita o separare structurală între conținutul teoretic și cel aplicativ, în scopul de a evidenția legătura strânsă dintre cele două.

Întregul demers teoretic și aplicativ este subordonat acestui imperativ și este realizat din perspectiva celui care produce varistoarele, dar în directă legătură cu beneficiarul acestuia, anume integratorul lor în echipamentele de protecție.

S-a încercat a se evita o separare clară între conținutul teoretic și cel aplicativ, în scopul de a evidenția interdependența dintre cele două. Fiecare capitol al tezei a fost gândit ca să ofere, alături de un breviar teoretic și rezultatele cercetării aplicative în domeniu.

Problematica abordată, atât prin aspectele teoretice cât și prin cele aplicative, este subordonată următoarelor obiective majore [29]:

- Formularea problemelor care intervin în funcționarea varistoarelor pe bază de ZnO și alți oxizi metalici;

- Determinarea principalilor parametri externi care intervin în funcționarea acestora;
- Analiza modului în care se măsoară acești parametri;
- Sinteza bibliografică a principalelor tipuri de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor întâlnite în practică;
- Alegerea metodelor și mijloacelor de producție a varistoarelor;
- Exemplificarea unor soluții tehnice originale destinate producției de varistoare pe bază de amestecuri de oxizi metalici;
- Caracterizarea performanțelor acestor varistoare;
- Identificarea principalelor categorii de aditivi folosiți pentru fabricarea varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici;
- Propunerea a două materiale varistoare noi și originale, bazate pe 2 și, respectiv, 5 oxizi aditivi;
- Implementarea unei tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici luată ca referință, iar mai apoi îmbunătățită;
- Descrierea structurii instalațiilor de fabricare a varistoarelor;
- Conceperea unor tehnologii de fabricație originale, bazate pe variația temperaturii și presiunii de sinterizare a amestecului de oxizi;
- Filtrarea informațiilor obținute din proces, prin utilizarea unor algoritmi performanți;
- Introducerea, ca instrument de studiu, a metodei planurilor factoriale, pentru evaluarea statistică a influenței concentrației fiecărui oxid aditiv asupra principalelor proprietăți electrice ale varistoarelor;
- Scrierea unui software performant care să opereze cu această metodă;
- Optimizarea informațiilor culese din proces și a sistemului în ansamblu;
- Creșterea eficienței prelucrării informației;
- Prezentarea unor aplicații concrete, care vizează tehnologia de fabricație și de încercare a acestor varistoare, concepute de către autoare și implementate în cadrul Laboratorului „Génie Electrique – LAPLACE” al Universității Paul Sabatier din Toulouse;
- Propunerea unor soluții tehnice originale vizând temperatura și presiunea ciclului de sinterizare;
- Evidențierea aspectelor economice care decurg din implementarea acestor rezultate ale cercetării aplicative;
- Expunerea unor rezultate obținute în urma implementării acestor noi elemente ale tehnologiei de fabricație legate de temperatura și presiunea de sinterizare;
- Determinarea rolului fiecărui oxid aditiv și ierarhizarea importanței fiecărei concentrații;
- Testarea fiecărui varistor realizat, din punct de vedere al parametrilor de regim permanent și de impuls, în scopul verificării concluziilor teoretice și al stabilirii unor concluzii;
- Elaborarea unui set de concentrații optime a oxizilor aditivi, atât pentru materialul cu doi oxizi aditivi, cât și pentru materialul cu cinci oxizi aditivi;

- Stabilirea unui algoritm de fabricație a varistoarelor bazate pe varistoare cu oxizi metalici integrate în echipamente de protecție împotriva supratensiunilor, destinate exclusiv rețelelor de joasă tensiune;
- Determinarea unor posibile direcții de continuare a cercetării aplicative în domeniu, direcții justificate în primul rând de considerente economice.

În structurarea lucrării s-a urmărit expunerea clară a fiecărei probleme, înșiruirea logică, și, nu în ultimul rând trecerea gradată de la simplu la complex, respectiv divergența și convergența ideilor. În prezentarea lucrării s-a optat pentru varianta precizării semnificației notațiilor și simbolurilor la prima utilizare a acestora sau ori de câte ori s-a considerat necesar, astfel încât nu mai este necesară o listă separată pentru simbolurile utilizate. Fiecare capitol se încheie cu un subcapitol destinat concluziilor specifice precum și cu un subcapitol care evidențiază contribuțiile personale și, după caz originale, ale autorului.

Prezentul Capitol I detaliază structura generală a tezei de doctorat, obiectivele generale, obiectivele specifice, precum și oportunitatea acestora. Acestea sunt prezentate pe scurt, pentru fiecare capitol în parte.

În Capitolul II se face o prezentare sintetică a stadiului actual de evoluție a sectorului producției de varistoare pe bază de oxizi metalici, precum și a aplicațiilor lor în sectorul electroenergetic. Se insistă și asupra cadrului tehnic și normativ, asupra dificultăților legate de infrastructură, sau a unor aspecte tehnice care aduc limitări acestui sector. Chiar dacă astăzi costul varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici nu este ridicat, aplicabilitatea lor este destul de limitată, nu întotdeauna din considerente obiective. Din punct de vedere economic, montarea unor echipamente de protecție împotriva supratensiunilor bazate pe varistoare înseamnă a renunța la operațiile de service și chiar la achiziționarea unor echipamente noi, pentru a remedia pagubele cauzate de supratensiuni, care pot fi evitate sau limitate prin montarea protecțiilor adecvate. Prin urmare, consumatorul final (casnic, industrial, birouri, etc.) este cel mai interesat în a monta asemenea echipamente de protecție, pentru a mări durata de exploatare a echipamentelor sale electrice sau electronice, sensibile la supratensiuni. Cadrul legislativ adecvat, pe plan european de exemplu, vine în sprijinul acestuia. În acest capitol se remarcă analiza obiectivă a principalelor aspecte legate de oportunitatea și necesitatea montării de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor care să întegreze varistoare pe bază de ZnO și alți oxizi aditivi (amestecuri de oxizi metalici).

Pe parcursul Capitolului III sunt luate în discuție modelele matematice privind conducția materialelor varistoare precum și impedanța complexă a acestor dispozitive electronice semiconductoare, mărime care determină domeniul lor de aplicabilitate. Se prezintă influența anumitor constituenți ai materialelor varistoare asupra acestor parametrii. Este un capitol în care se trec în revistă principalele proprietăți fizice ale materialelor varistoare, văzute și din prisma unor modele matematice performante și de actualitate. Se remarcă exemplificarea acestor proprietăți fizico – chimice pe o serie de varistoare realizate de către autoare printr-o procedură absolut originală, atât din punct de vedere al concentrației aditivilor constituenți, cât și al parametrilor ciclului de fabricație. Aceste varistoare au fost produse de către autoare, în serii experimentale, în cadrul stagiilor efectuate la Laboratorul „Génie Electrique – LAPLACE” al Universității Paul Sabatier din Toulouse, Franța. Nu se va insista asupra stabilirii unor noi modele și metode matematice de evaluare a proprietăților fizico-chimice sau a degradării varistoarelor.

Aceste modele fac obiectul fizicii solidului, chimiei teoretice și, mai puțin domeniului ingineresc. De fapt întreaga abordare a acestei teze este de tip transdisciplinar, bazată pe elementele specifice de interdisciplinaritate, dar analizând fenomenele din prisma pragmatică, inginerescă, a fabricantului de varistoare și al integratorului lor în construcția diferitelor aparate și echipamente electrice.

De-a lungul Capitolului IV se detaliază procedurile de fabricație precum și cele legate de încercarea materialelor varistoare produse în cadrul acestei cercetări. Pornind de la compoziția inițială a două serii mari de varistoare (cele cu doi oxizi aditivi și cele cu 5 oxizi aditivi), se face o trecere în revistă a principalelor etape ale procesului tehnologic de fabricație al acestor varistoare, a echipamentelor utilizate pentru sectorul de producție al varistoarelor, prezentând și modificările tehnologice care au fost efectuate (de la concentrația inițială și până la cea finală). O altă componentă importantă a acestui capitol o reprezintă tehnologia de testare a acestor varistoare, adaptată specificului de tensiune și proprietăților de material ale acestora. Toate aceste echipamente sunt în dotarea Universității Paul Sabatier, fiind adaptate corespunzător materialelor folosite și utilizate în mod direct. O parte dintre echipamentele folosite pentru această cercetare au fost adaptate, pentru a servi producției de serie mică sau pentru a putea varia concentrațiile de materiale. Se remarcă modificările originale, operate de către autoare, privind parametrii ciclului termic de sinterizare al amestecului de oxizi metalici, presiunea de sinterizare, precum și concentrațiile inițiale ale oxizilor constituenți.

Întregul Capitol V este dedicat studiului influenței presiunii de sinterizare precum și al temperaturii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale materialelor varistoare. Au fost luate în calcul două materiale având 2 și respectiv 5 oxizi aditivi, cu variația acestor parametri ai procesului de fabricație. Procedurile electrice de testare și stabilire a aplicabilității și a avantajelor acestor materiale sunt parte integrantă a acestui capitol în întregime original. S-au produs două serii experimentale a câte 7 varistoare elementare, o serie bazată pe 2 oxizi aditivi și o serie bazată pe 5 oxizi aditivi. Fiecare varistor aferent acestor serii a fost sinterizat la altă temperatură, scopul fundamental fiind determinarea unei temperaturi optime de sinterizare pentru fiecare compoziție chimică în parte. O a doua activitate aferentă acestui capitol a constat în fabricarea a încă 2 serii de câte două varistoare, cu aceeași compoziție chimică (2 oxizi sau 5 oxizi aditivi), care au fost sinterizate la două presiuni diferite. Scopul principal al acestui al doilea set de măsurători a fost elaborarea unui set de concluzii privind influența presiunii de sinterizare asupra performanțelor electrice ale varistoarelor. Parametrii luați în calcul sunt coeficientul de neliniaritate a caracteristicii curent-tensiune, precum și această caracteristică în sine. Întregul capitol este original, se remarcă numărul mare de experimente, precum și concluziile care stau la baza unui nou procedeu de fabricație al varistoarelor pe bază de oxizi metalici, care poate fi aplicat pentru fiecare din compozițiile realizate.

Întreaga abordare a Capitolului VI este dedicată unui model matematic statistic, bazat pe metoda planurilor factoriale, destinat stabilirii influenței concentrațiilor diferiților constituenți asupra proprietăților electrice și energetice ale materialului finit. În baza cercetărilor anterioare se stabilește o ierarhizare a influenței fiecărui aditiv asupra produsului finit, din punct de vedere al densității de curent de scurgere în regim permanent, al intensității de câmp de deschidere și al coeficientului de neliniaritate. Această ierarhizare este bazată pe o evaluare statistică și pe un software aferent realizat în limbaj C. Și acest capitol este în

întregime original. Este evident că, datorită complexității fenomenelor care au loc în interiorul materialului varistor, numai o abordare de tip statistic, bazată pe experimentele anterioare, poate conduce la o prioritizare a influenței fiecărui component asupra rezultatului final. Funcțiile matematice luate în calcul sunt de tip polinomial, valoarea fiecărui coeficient fiind importantă pentru stabilirea ponderii acestuia asupra acestor proprietăți. Instrumentul matematic vine în ajutorul întregului demers, fără a fi un scop în sine, ci doar o modalitate de determinare a priorității acestor constituenți [39].

Capitolul VII își propune, de asemenea, să realizeze o verificare experimentală a concluziilor rezultate din Capitolul VI. Varistoarele realizate fizic și având concentrațiile stipulate anterior sunt supuse testării, în scopul validării ipotezelor deduse statistic și elaborării unui set de concluzii și recomandări, pentru o nouă tehnologie de fabricație a unor asemenea materiale semiconductoare, aplicabile în sectorul energetic. Sunt luate în calcul doar concentrațiile a patru oxizi aditivi (Sb_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Co_3O_4) care sunt stabilite, în urma evaluării de la Capitolul VI, ca având contribuția cea mai mare în definirea proprietăților electrice și energetice ale materialului cu 5 oxizi aditivi. Celălalt oxid, Bi_2O_3 , a fost menținut constant la o concentrație de 0,5% molare, pentru că influența lui este clar subliniată în literatură și verificată experimental de-a lungul timpului. Scopul fundamental al întregului demers a fost validarea datelor matematice obținute în capitolul anterior. Experimentele, în totalitate originale, au fost efectuate, atât cele de regim permanent, cât și cele în regim de impuls, în cadrul Laboratorului „Génie Electrique – LAPLACE” al Universității Paul Sabatier din Toulouse, Franța. Întregul set de concluzii determinate prin aplicarea metodei planurilor factoriale a fost confirmat experimental.

În Capitolul VIII este elaborat un set amplu de concluzii cu privire la oportunitatea dezvoltării acestor noi tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici, sunt scoase în evidență contribuțiile originale ale autoarei, precum și perspectivele continuării studiului și al valorificării acestuia în situația unor alte materiale semiconductoare, aplicabile la alte nivele de tensiune. În acest capitol sunt evidențiate și principalele contribuții originale ale autoarei.

1.3. Realizarea și oportunitatea tezei

Această teză este rezultatul preocupărilor autoarei, vizând domeniul îmbunătățirii performanțelor varistoarelor pe bază de oxizi metalici integrate în echipamente de protecție împotriva supratensiunilor. Autoarea s-a implicat direct și în alegerea utilajelor necesare pentru fabricarea varistoarelor, echipamentelor de măsură, precum și a soluțiilor tehnice aferente.

Este rezultatul direct a mai multe stagii de în cadrul Laboratorului „Génie Electrique – LAPLACE” al Universității Paul Sabatier din Toulouse, Franța, efectuate între 2006 și 2012. Fără expertiza cercetătorilor francezi și fără baza materială existentă acolo, materializarea prezentei teze de doctorat ar fi fost, practic, imposibilă. Această cercetare se înscrie în tradiția de peste 35 de ani a laboratorului din Toulouse, în domeniul materialelor electrice cu conductivitate neliniară, tradiție recunoscută pe plan mondial. Gradul de implicare este major, reflectat în toate etapele materializării cercetării.

Prezenta teză reflectă și unele preocupări actuale ale dezvoltatorilor de parcuri fotovoltaice (privați, publici sau public-privați) privind implementarea unor sisteme eficiente de producere și gestiune a energiei, cererea de asemenea sisteme automatizate fiind în continuă creștere. Beneficiarii acestor sisteme contribuie activ la materializarea soluțiilor tehnice propuse, atât prin definirea problemelor cât și prin sprijinul acordat în asimilarea acestora și nu în ultimul rând prin observațiile și sugestiile privind comportamentul în exploatare al ansamblului. Finalitatea practică și justificarea economică este scopul fundamental al oricărei cercetări aplicative, deci și a întregului demers al acestei lucrări [23].

Lucrarea de față se înscrie și în rândul preocupărilor actuale ale specialiștilor de la Departamentul de Electroenergetică al Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică din cadrul Universității POLITEHNICA Timișoara, vizând îmbunătățirea calității energiei, în general, utilizarea unor aparate ultramoderne, de ultimă generație, și, nu în ultimul rând conceperea de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor cât mai performante.

2. MATERIALE SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE OXIZI METALICI

2.1. Principalele materiale semiconductoare pe bază de oxizi metalici

2.1.1. Generalități

Proprietățile semiconductoare ale unor oxizi și sulfuri au fost descoperite și aplicate în electrotehnică chiar înainte de revoluția industrială, informațională și socială cauzată de utilizarea germaniului și siliciului începând cu deceniul al cincilea al secolului trecut. Încă din 1903 s-au folosit, ca elemente neliniare de circuit, oxizii unor metale alcalino-pământoase. Primul redresor cu oxid de cupru s-a realizat în 1926 [26].

Chiar dacă aceste materiale au proprietăți electrice și termice excelente, apariția ulterioară a semiconductorilor elementari, care se pot obține mult mai ușor în stare pură, a condus la trecerea pe plan secundar a materialelor oxidice, acestea fiind studiate în continuare numai pentru proprietățile lor magnetice și doar pentru un domeniu limitat de aplicații electrice cum ar fi rezistențele termice.

Dezvoltarea electronicii de putere, proces sesizabil mai ales în ultimii 20 de ani, necesitățile de a se lărgi domeniul de tensiune, curent și temperatură al aplicațiilor materialelor semiconductoare, impun reluarea studiului proprietăților electrice ale materialelor oxidice, care, pentru o gamă largă de temperaturi și tensiuni de lucru înalte, nu pot fi înlocuite. Cercetările care se efectuează în acest domeniu, pe plan mondial, au un caracter sporit de interdisciplinaritate, fiind localizate la confluența fizicii, ingineriei chimice și a ingineriei electrice.

Nu există un model, general valabil, pentru explicarea semiconductibilității materialelor oxidice binare, care se face, în cazul oxizilor metalelor de tranziție, pe baza posibilităților schimbului de electroni între nivelele 3d și 4s. Trebuie însă menționat că foarte multe din datele experimentale asupra semiconductibilității materialelor oxidice sunt dificil de interpretat teoretic, deoarece, pe de o parte, cele mai mici devieri de la compoziția stoichiometrică duc la apariția donatorilor sau a acceptorilor care intră în acțiune cu unii atomi.

Modelele teoretice care încearcă să explice conductivitatea semiconductorilor sunt relevante doar prin perspectiva în care afectează procesul tehnologic de fabricație al materialului semiconductor sau al pieselor semiconductoare. Aceste modele sunt profund influențate de elemente care țin de fizica cuantică, de fizica materialelor și, nu întotdeauna, conduc la rezultate palpabile din punct de vedere al producătorului de piese semiconductoare.

Pe de altă parte, majoritatea studiilor efectuate pe materialele policristaline sunt afectate de structura granulară a stratului de la suprafață și de porozitatea probelor. Semiconductibilitatea oxizilor metalelor alcalino-terozee calciu, stronțiu și bariu, se explică pe baza defectelor punctiforme de structură. Aceste aspecte urmează a fi tratate pe larg în capitolele următoare.

Referitor la obținerea și prepararea oxizilor semiconductorilor (nu a pieselor electronice realizate din aceste materiale), se pot evidenția următoarele idei:

Există patru metode pentru prepararea oxizilor semiconductori, anume:

- oxidarea termică a metalului;
- descompunerea termică a sărurilor;
- precipitarea din soluții;
- metode neconvenționale.

Fiecare din aceste metode se utilizează în conformitate cu cerințele piesei electronice semiconductoare care urmează a fi realizată.

De exemplu, pentru fabricarea redresorilor cu oxid de cupru, s-a folosit metoda oxidării cuprului electrolitic într-un cuptor la temperatura de 1020 -1040 °C în atmosferă de oxigen, după care se face o răcire bruscă în apă [58].

O problemă deosebit de importantă este obținerea monocristalelor compușilor oxidici. În prezent obținerea monocristalelor este o necesitate reală de producție și de succesul rezolvării industriale depinde largirea sferei de acțiune a utilizării oxizilor semiconductori. Obținerea monocristalelor oxizilor semiconductori este o operație destul de dificilă, deoarece:

- în primul rând, temperaturile de topire ale oxizilor sunt, în general, în jur de 2000°C și uneori peste 2500°C, lucru ce implică pe de o parte instalații speciale de încălzire, iar pe de altă parte, creuzete care să reziste la asemenea temperaturi și să nu reacționeze cu oxizii topiți [73];
- în al doilea rând, presiunea oxigenului ce intră în compoziția stoichiometrică trebuie să fie constantă și în limitele diagramei de stare. Legat de această dificultate trebuie menționat faptul că la oxizii de fier, Fe_2O_3 , care se topesc la temperaturi de peste 1000°C, există tendința expulzării atomilor de oxigen din rețea și ca atare presiunea oxigenului trebuie să fie mult peste o atmosferă la temperaturile de topire.

Obținerea monocristalelor de oxid se face în prezent prin patru metode distincte:

1. Metoda fluxului, în care cu ajutorul unui flux se scade temperatura de topire a materialului. După topire și răcirea dirijată a topiturii se cresc monocristalele. Drept flux se utilizează, în general, o sare a borului, și anume tetraboroxidul de sodiu ($Na_2B_4O_7$) sau chiar un oxid ca Bi_2O_3 , PbO etc.
2. Metoda creșterii din topitură fără creuzet, prin topire în flacără (metoda Verneuil). Temperaturile ridicate necesare topirii materialelor se realizează cu ajutorul unui arzător de O_2+H_2 . Metoda Verneuil a fost recent perfecționată prin topirea oxizilor în flacără de plasmă.
3. Metoda creșterii din topitură prin solidificare constantă (Metoda Bridgman). Este metoda cea mai uzuală pentru obținerea monocristalelor oxizilor semiconductori. Oxidul sub formă de pulbere se introduce într-un creuzet care la capăt are un vârf. Acest creuzet se suspendă în zona caldă a unui cuptor tubular vertical, unde are loc topirea oxidului. După topirea oxidului, creuzetul se coboară cu o viteză de aproximativ 2cm/oră printr-un gradient de temperatură de 10°/cm, când are loc solidificarea. Cristalizarea începe de la vârful creuzetului, unde există cea mai mare posibilitate de formare a unui singur germen. Acesta servește apoi ca germen de cristalizare pentru întreaga masă de topitură. Creuzetul folosit în acest caz este obișnuit din Pt-Rn [73].
4. Metoda topirii zonare cu sau fără creuzet. Prin această metodă, cu o viteză de creștere a cristalului de 1-5 mm/oră, s-a obținut monocristal cu diametrul de 12mm.

Indiferent de metoda de fabricație a oxizilor semiconductori, domeniul lor de aplicabilitate este cel care dictează procesul de fabricație al diverselor piese semiconductoare realizate din aceste materiale. Dintre toate piesele realizate din amestecuri de oxizi semiconductori, ne vom opri asupra varistoarelor de putere.

Oxidarea termică se poate aplica oricărui metal, dar nu pentru toate metalele se poate obține un strat de oxid suficient de uniform. Pe de altă parte, reproductibilitatea din punct de vedere dimensional și structural nu poate fi obținută decât cu mare greutate [73]. Descompunerea termică a sărurilor unui metal constituie, de asemenea, o metodă clasică pentru obținerea mai ales a pulberilor fine de oxizi. În acest scop se folosesc ca săruri, după caz, sulfuri, carbonați, hidroxizi, săruri de amoniu etc. [73]. Precipitarea din soluții se folosește destul de des pentru obținerea pulberilor de oxid. Deoarece necesitățile impun obținerea de substanțe pure și cu forme anumite, de multe ori aceste metode se combină sau se intensifică într-un mod adecvat.

2.1.2. Aplicații ale materialelor semiconductoare pe bază de oxizi metalici

Concentrația și mobilitatea purtătorilor de sarcină dintr-un semiconductor sunt sensibile nu numai la factorii fizici (temperatură, lumină, câmp electric, tensiuni mecanice etc.), ci și la factori de natură chimică. Astfel, există materiale semiconductoare care își modifică conductivitatea în contact cu gaze de anumită natură. Sensorii bazați pe asemenea materiale semiconductoare nu pot fi însă utilizați pentru control în mediu acvatic, deoarece apa și sărurile difuzând în semiconductor îi modifică mult conductivitatea și fac imposibilă determinarea variației conductivității datorată gazelor [26].

Dacă sensorul este însă încapsulat într-o membrană hidrofobică permeabilă la gaze el se poate utiliza și pentru măsurarea gazelor dizolvate în apă.

2.1.2.1. Senzori de gaz pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale

Aceasta este o primă aplicație clară a neliniarității caracteristicii electrice a oxizilor metalici. Sensorii pe baza oxizilor semiconductori ai unor metale sunt cei mai utilizați pentru detectarea gazelor combustibile. Materialul cel mai des folosit este SnO₂ sinterizat sub formă de mici sfere. Se mai utilizează și alți oxizi de metale cum ar fi ZnO, Fe₂O₃, WO₃, Co₃O₄, fie sub forma unor pelicule subțiri depuse pe un strat ceramic, fie sub forma de mici sfere sinterizate. Materialele prezentate mai sus sunt semiconductoare datorită defectelor din rețeaua cristalină provocate, de obicei, de absența oxigenului [26].

Funcționarea senzorilor pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale se explică prin prezența sau absența oxigenului la suprafața oxidului metalic. Astfel dacă oxigenul din aer este absorbit chimic de oxidul din metal, conductivitatea suprafeței sale devine foarte mică. În aceste condiții rezistența totală a sferei sinterizate sau a peliculei depuse este foarte mare, ea fiind puternic influențată de rezistența de contact, în care un rol esențial îl are rezistența electrică a stratului superficial. Dacă la contactul cu un anumit gaz oxigenul absorbit chimic la suprafața oxidului se combină cu gazul, rezistența peliculei superficiale precum și rezistența de contact scad. Fenomenul de scădere a rezistenței superficiale este mai rapid și reversibil, dacă temperatura la care are loc contactul cu gazul este mare (de ordinul sutelor de grade Celsius). Temperatura de funcționare ridicată se obține cu ajutorul unor elemente de încălzire plasate fie în interiorul fie în exteriorul sferelor semiconductoare sau pe fața materialului ceramic opusă celei cu peliculă de semiconductor [94].

Deoarece numărul gazelor care reacționează cu oxigenul de la suprafața oxidului metalic este mare, capacitatea de selectare a acestor senzori este mică. Capacitatea de selectare poate fi mărită dacă se adaugă în structura senzorului substanțe catalitice (metale nobile, oxizi ai metalelor nobile sau diverse tipuri de săruri).

În prezent se efectuează cercetări privind realizarea senzorilor pe bază de cristale de SnO₂ și ZnO. Sa demonstrat că senzorii pe bază de monocristale se comportă diferit față de senzorii obținuți prin sinterizare, în sensul că în funcționarea lor, temperatura are o influență deosebită, nu numai asupra mărimii timpului de răspuns și asupra reversibilității ci și asupra selectivității lor. Despre aceste proprietăți vom discuta mai pe larg în capitolele rezervate varistoarelor.

Senzorii pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale pot fi folosiți, în special, pentru depistarea gazelor dar nu și pentru controlul cantitativ al concentrației lor, deoarece pe lângă selectivitate redusă ei au și un efect diferit de lungă durată care apare la contactul cu gazul [27].

2.1.2.2. Senzori pentru controlul combustiei

O aplicație relativ nouă a senzorilor este cea a controlului combustiei. Senzorii pentru controlul combustiei sunt sinterizați la 1300°C și au o comportare diferită de cei descriși mai sus, în sensul că oxigenul poate difuza în și din interiorul materialului, provocând variații ale rezistenței totale a sferei sinterizate și nu numai ale stratului ei superficial.

Rezistența sferei sinterizate se modifică cu câteva ordine de mărime când raportul

$$\lambda = \frac{\text{valoarea reală a raportului dintre masa de aer și cea de combustibil}}{\text{valoarea raportului stoechiometric dintre masa de aer și combustibil}}$$

își modifică valoarea între 0,9 și 1,1.

2.1.2.3. Senzori pentru controlul gazelor toxice și explozive

Senzorii pe bază de oxid de staniu semiconductor, sinterizați la temperaturi înalte, sunt utilizați, în cele mai multe cazuri, pentru controlul a două gaze: monoxidul de carbon (foarte toxic) și gazul metan (inflamabil).

Acești senzori prezintă următoarele proprietăți generale [73]:

- sensibilitate destul de mare (detectarea gazului când concentrația lui este sub 100 ppm);
- viteză mare de răspuns;
- selectivitate medie (senzorul este sensibil și la etan, propan, butan, hidrogen, vapori de acizi, amoniac, etc.);
- durată mare de viață (senzorul are slabă tendință de contaminare, dar el se reface prin expunere la o temperatură mai ridicată decât cea de lucru);
- consum mic de putere (puterea sursei de alimentare a senzorului este în jur de 0,9 W);
- stabilitate termică bună.

Acești senzori se utilizează în minele de cărbuni, în instalațiile petroliere, în gospodăriile individuale ale populației, în exploatarea motoarelor cu ardere internă etc. În Japonia (Shimizu-1983) a fost realizat, prin sinterizarea unor pulberi de SnO₂ și TiO₂, primul senzor ceramic pentru gaz. Amestecul de SnO₂ și TiO₂ cu un mic adaos de Nb₂O₅ și PdClO₂ a fost sinterizat în aer la o temperatură cuprinsă între 900°C și 1100°C. Raportul dintre masele componentelor SnO₂ și TiO₂ din amestec determină selectivitatea senzorului pentru un anumit tip de gaz [27].

Astfel, când acest raport este de 2:1 sensorul este mai sensibil la gazele rezultate din poluarea orașelor, iar când are valoarea de 3:1 sensorul este mai sensibil la L.P. - gaz. Sensibilitatea sensorului depinde de temperatura de sinterizare. Valoarea optimă a acestei temperaturi a fost stabilită experimental la 1100°C.

Schema de principiu a sensorului este prezentată în Fig.2.1, iar în Fig.2.2 sunt arătate gamele lui de sensibilitate pentru cele două tipuri de gaze și sunt marcate nivelele minime de explozie ale concentrațiilor gazelor [73].

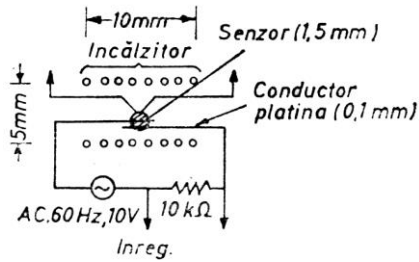


Fig.2.1. Schema de principiu a unui sensor ceramic pentru gaze

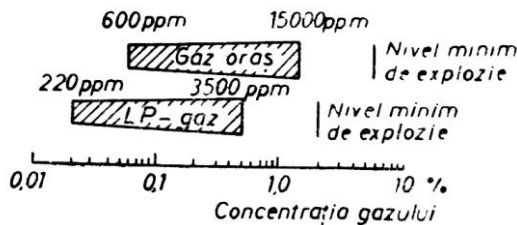


Fig. 2.2. Gama de sensibilitate a sensorului ceramic pentru gaze

În Figura 2.3 este indicată, pentru diferite tipuri de gaze, variația rezistenței sensorului cu concentrația gazului. Cu linie punct a fost prezentat nivelul rezistenței sensorului când el se găsește plasat în aer curat (fără gaze) [73].

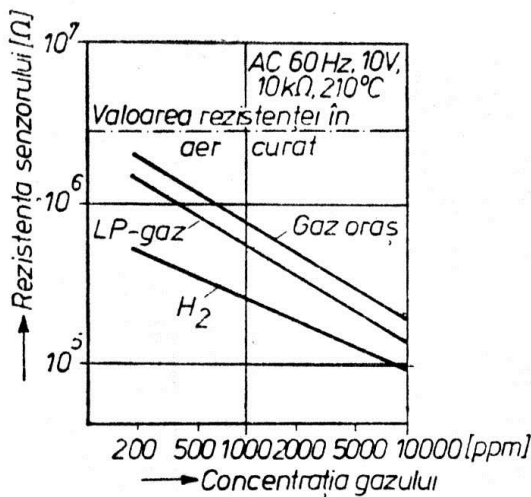


Fig. 2.3. Variația rezistenței sensorului în funcție de concentrația gazului

Variația raportului: R_A/R_G (unde R_A este rezistența sensorului în aer curat iar R_G reprezintă rezistența sensorului în aer contaminat) în funcție de temperatura de lucru a sensorului, când concentrația gazului este constantă, este prezentată în Figura 2.4. Au fost trasate caracteristicile pentru un senzor având raportul între masele componentelor SnO_2 și TiO_2 de 2:1.

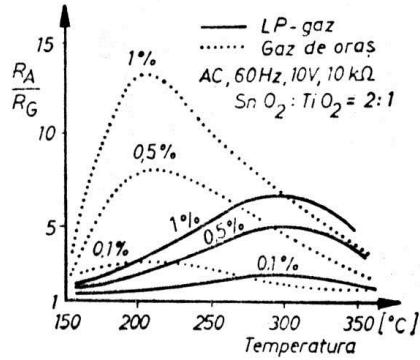


Fig. 2.4. Caracteristicile funcționale ale senzorului

Variația $R_A/R_G = f(T)$ pentru senzorii sinterizați la diverse temperaturi, având raportul maselor de 2:1, este prevăzută în Figura 2.5. În Figura 2.6a se furnizează informații cu privire la timpul de răspuns al senzorului, iar din Figura 2.6b rezultă influența umidității asupra rezistenței senzorului, pentru două temperaturi de lucru ale sale. Se observă că la 200°C, practic, umiditatea relativă nu are nici un fel de influență asupra rezistenței senzorului, deci a funcționării lui [10].

2.1.2.4. Senzori de umiditate pe bază de oxizi semiconductori ai unor metale

Tot pe baza unei compoziții TiO_2-SnO_2 a fost realizat (Shimizu-1984) prin sinterizare un senzor ceramic pentru umiditate. Tratat cu hidroxid de potasiu(KOH) senzorul își îmbunătățește mult caracteristica rezistență electrică - umiditate relativă și în același timp crește stabilitatea în timp a proprietăților fizice.

În Figura 2.7 este prezentată dependența rezistenței electrice de frecvență, când umiditatea relativă și temperatura de lucru rămân constante [82].

În Figura 2.8 este prezentată schema simplificată a senzorului ceramic din TiO_2-SnO_2 pentru detectarea umidității.

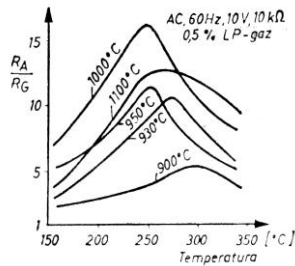


Fig. 2.5. Variația raportului R_A/R_G în funcție de temperatură

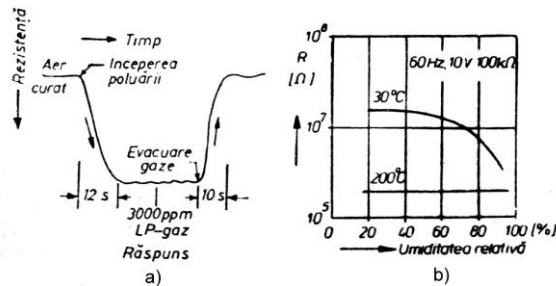


Fig. 2.6. Timpul de răspuns al senzorului și influența umidității

Variațiile rezistenței electrice în funcție de umiditatea relativă a senzorului tratat sau netratat cu KOH sunt prezentate în Figura 2.10.

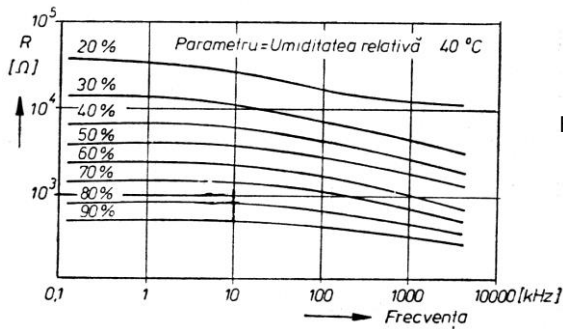


Fig. 2.7. Dependenta rezistenței electrice față de frecvență

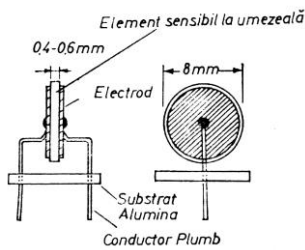


Fig. 2.8. Schema simplificată a senzorului ceramic din TiO_2-SnO_2 pentru detectarea umidității

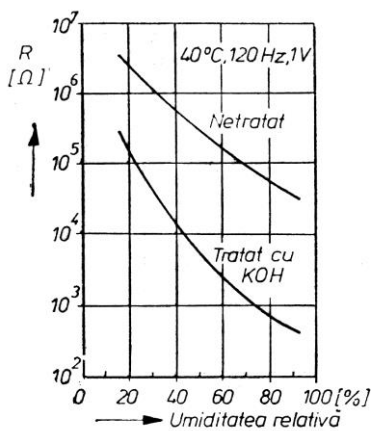


Fig. 2.9. Timpul de răspuns al senzorului

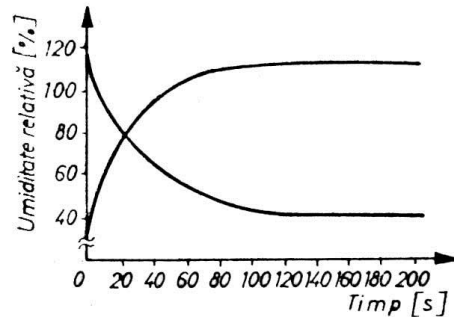


Fig. 2.10. Variația rezistivității funcție de temperatură

Timpul de răspuns al senzorului la schimbarea bruscă a umidității relative a mediului în care este el plasat rezultă din diagrama arătată în Figura 2.10. Rezultatele testului de degradare a senzorului sunt sintetizate în Figura 2.11. Curba A, a fost ridicată pentru senzorul martor; Curba B, a fost ridicată pentru un senzor care a funcționat 100 de zile în atmosferă obișnuită; Curba C corespunde unui senzor care a funcționat 100 de zile într-o atmosferă cu temperatura de $40^{\circ}C$ și umiditate relativă de 95% [73].

Influența altor gaze (etanol, fum de tutun) asupra comportării sensorului de umiditate se poate deduce din diagrama prezentată în Fig.2.12.

După cum rezultă din analiza tuturor diagramelor de mai sus sensorul de umiditate pe bază de $\text{TiO}_2\text{-SnO}_2$ răspunde tuturor cerințelor avute în vedere (simplitate constructivă, robustețe, histerezis redus, selectivitate ridicată, stabilitate ridicată a proprietăților în timp, timp de răspuns relativ redus etc.) [73].

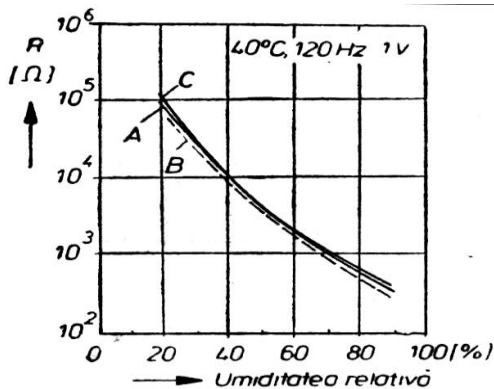


Fig. 2.11. Analiza degradării sensorului

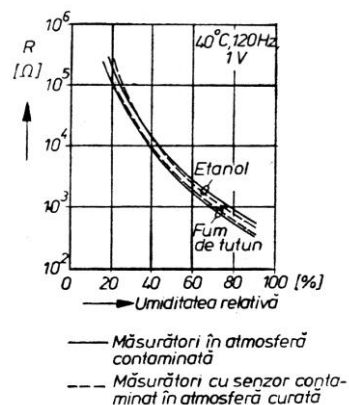


Fig. 2.12. Comportamentul sensorului față de alte gaze

2.2. Varistoare pe bază de oxizi metalici

În accepția generală, un varistor este un element de circuit electric neliniar, a cărui principală proprietate electrică, anume rezistența sa, variază în funcție de un parametru exterior impus. Această definiție vizează materialele a căror rezistență electrică, în funcție de parametrul impus (tensiune, curent, temperatură, sens al câmpului, etc.) variază după anumite legi matematice mai complicate decât legea liniară a lui Ohm.

În tehnică, varistorul este asimilat cu un element de circuit a cărui rezistență variază invers proporțional (intrinsec, neliniar) cu tensiunea aplicată, tensiunea fiind principalul parametru care determină variația proprietății electrice fundamentale și anume rezistența. Influența temperaturii asupra rezistenței electrice, chiar dacă ea este mult mai mare decât în cazul rezistoarelor, nu joacă un rol important în definirea acestor componente de circuit. Lucrarea de față își propune să prezinte și influența colaterală a acestui parametru asupra funcționării varistoarelor și a echipamentelor care le înglobează.

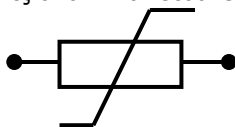


Figura 2.13.

Simbolul varistorului

În schemele electrice, varistorul se reprezintă prin simbolul din Figura 2.13. Caracteristica statică curent-tensiune $I(U)$ a varistoarelor utilizate în construcția echipamentului de protecție este ceea care furnizează informațiile esențiale despre evoluția dependenței dintre cele două mărimi și asupra performanțelor echipamentului [27].

Din punct de vedere fizico-chimic, un varistor pe bază de oxizi metalici este un sistem policomponent, care este extrem de greu de analizat și studiat, indiferent de metodologia de cercetare.

Această lucrare nu își propune să realizeze un tratat de fizica materialelor, ci doar să prezinte proprietățile fizico-chimice ale acestor materiale, în corelație cu tehnologia lor de fabricație și domeniul de utilizare, aspecte care țin de domeniul ingineriei chimice și, tangențial, al ingineriei electrice .

Varistoarele pe bază de ZnO sunt niște ceramici policristaline cu proprietăți semiconductoare (semiconductori de tip „n”), conductivitatea lor fiind de natură:

- intrinsecă – datorată atomilor (ionilor) de Zn interstițiali și a lacunelor de oxigen;
- extrinsecă – datorată dopajului cu Co sau Mn de exemplu;

Aceste ceramici au fost descoperite inițial în fosta U.R.S.S. în anii 1950-1960 (primele articole apărute în revistele de specialitate fiind scrise de către Kh. S.Valeiev, V. A.Knazaiev în 1961). Posibilitatea utilizării acestor materiale pentru electronica militară a fost sesizată încă de la început, ceea ce a condus la „uitarea” aparentă a lor [17].

În 1968, M. Matsuoka, inginer al companiei Matsushita (Panasonic, Technics, etc.) Electronic Ltd. din Japonia le „redescoperă” accidental și realizează primul brevet de invenție în domeniu, patentând tehnologia de fabricație a acestora. Acest material, dezvoltat în anii 60-70 este considerat de referință, fiind admirabil prin simplitatea compoziției chimice și performanțele electrice obținute (având un coeficient de neliniaritate $\alpha = 50$, determinat între 1 și 10 mA, în conformitate cu datele care vor fi explicate ulterior) [56].

Următoarea mare companie interesată de către această invenție a fost General Electric, care s-a ocupat în primul rând de aplicațiile acestor materiale și mai puțin de tehnologia lor de fabricație. De atunci, pe piața electronicii de putere au apărut numeroși fabricanți de astfel de componente semiconductoare, rolul principal fiind jucat de către marile companii transnaționale și institutele și universitățile de profil.

În România se produc experimental varistoare destinate aplicațiilor la joasă și medie tensiune, la I.C.P.E. București, conform S.F. 64/1996, pe baza unei tehnologii dezvoltate în colaborare cu Laboratorul „Génie Electrique” al Universității PAUL SABATIER din Toulouse. Nu putem vorbi de o producție industrială, ci, mai mult, de serii reduse, pentru încercări de laborator

2.2.1. Microstructura, proprietățile fizico-chimice și avantajele varistoarelor pe bază de oxizi metalici

Structura acestor ceramici este relativ simplă, formată din granule de ZnO separate prin spații intergranulare.

Figura 2.14 prezintă ceramica policristalină, așa cum este observabilă ea la microscopul electronic.

Această structură se aseamănă cu un zid de pietre, în care granulele de ZnO sunt „pietrele”, iar ceilalți oxizi metalici rămași după procesul de fabricație realizează „mortarul”, care este responsabil de caracterul neliniar al varistorului [12].

Observațiile la microscop au evidențiat trei părți componente în structura unui varistor:

- Granulele de ZnO, a căror dimensiune variază în funcție de tratamentul termic și compoziția chimică, în mod obișnuit fiind în jurul a 20 μm .
- Stratul intergranular bogat în Bi_2O_3 , a cărui dimensiune variază între 10^{-3} și 10^{-1} μm , în funcție tot de tratamentul termic aplicat;
- Granulele fazei izolante, a cărei structură de bază este constituită din oxizi de Co, Sb, Bi, Mn, Cr. Acestea au dimensiunile de ordinul 0,1 – 10 μm .

Granulele de ZnO au structura unui semiconductor dopat n , cu o mare concentrație a donurilor. Electronii de conducție sunt pe de o parte de natură intrinsecă, legați de atomii interstițiali, iar pe de altă parte de natură extrinsecă, datorati dopajului cu Co și Mn [39].

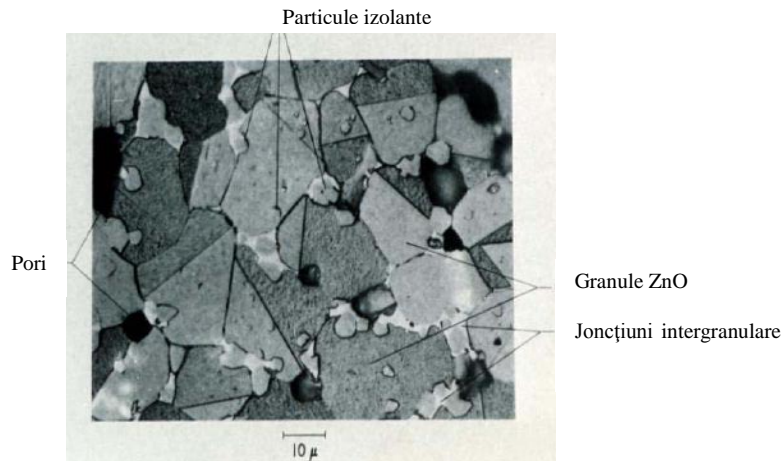


Fig 2.14a. Microstructura unui varistor pe bază de ZnO văzută la microscopul electronic

Proprietățile fizice ale rețelei cristaline a ZnO sunt, (măsurate la 20°C):

- Rețea: hexagonală;
- Constantele rețelei: $a = 3,24 \text{ \AA}$; $c = 5,19 \text{ \AA}$; $c/a = 1,6$;
- Masa molară: 81,37 g/mol;
- Densitatea volumică: $5,4 \pm 0,08 \text{ g/cm}^3$;
- Căldura specifică: $0,7 \text{ J/(g}\cdot\text{grad)}$ la 300 K;
- Temperatura de topire: 2300 K;
- Lărgimea benzii interzise: 3,2 V;
- Densitatea atomilor donori: 10^{17} cm^{-3} ;
- Mobilitatea electronică: $200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$;
- Rezistivitatea electrică: $0,5 \text{ }\Omega\text{cm}$;

Izolația din jurul granulelor de ZnO se comportă ca un dielectric cu permitivitatea dielectrică relativă în jurul valorii de $\epsilon_r = 8,5$. Căderea de tensiune pe un astfel de spațiu intergranular este de aproximativ 3 V. Numărul acestor spații intergranulare va determina tensiunea de prag U_N . Această structură va determina mecanismele de conducție și degradare care vor fi prezentate ulterior [46].

Schema electrică echivalentă pentru un microvaristor (o granulă de ZnO înconjurată de spațiul izolant intergranular) la nivel microscopic, se poate reprezenta ca în Figura 2.15.

Pentru ansamblul materialului varistor sau pentru componenta de circuit vom detalia alte scheme echivalente.

Schema electrică echivalentă pentru întregul varistor se poate obține prin combinații de asemenea scheme elementare în paralel și în serie. Acest subiect va fi detaliat în capitolele următoare [39].

Prezența inductanței în schemă nu a putut fi explicată încă de nici o teorie. Această inductanță însă este pusă în evidență de experimente, mai ales în cazul regimurilor tranzitorii.

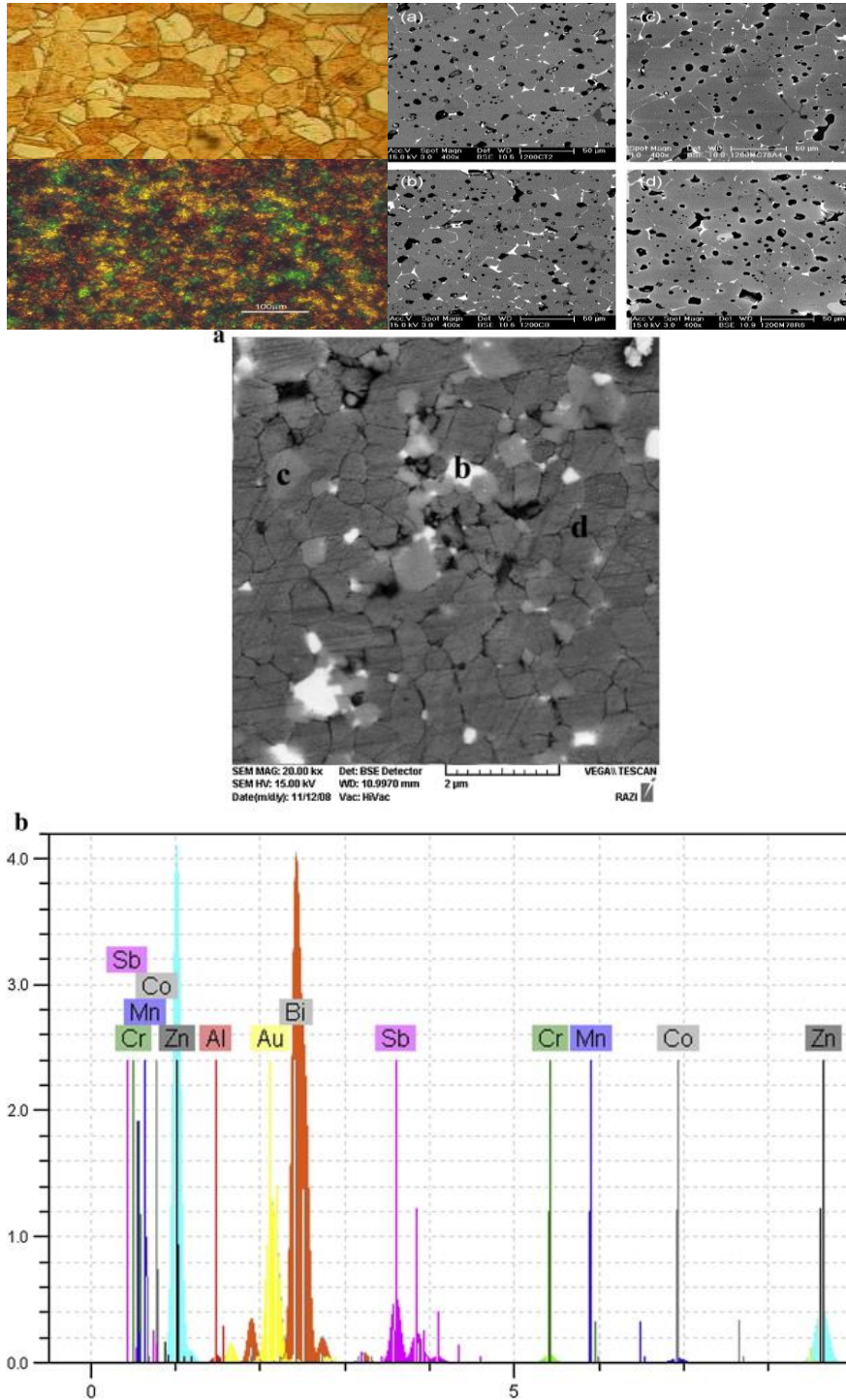


Fig. 2.14b. Microstructura și compoziția spectrală a unui varistor

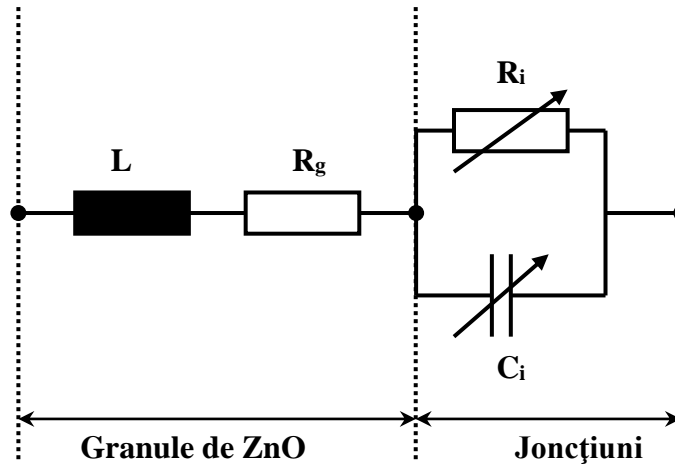


Fig. 2.15. Schema echivalentă a unui varistor elementar

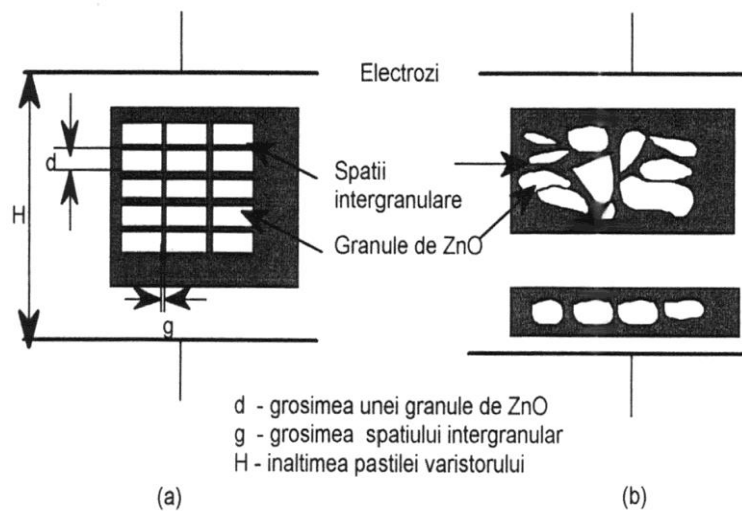


Fig. 2.16. Microstructura unui varistor pe bază de ZnO:

a). teoretică (idealizată); b) reală.

Caracterul inductiv se manifestă printr-o întârziere a curentului față de tensiunea pe care o observăm în situația unui șoc de curent de mare amplitudine.

Microstructura corespunzătoare acestui model, atât cea reală cât și cea idealizată, sunt prezentate în Figura 2.16. Pe figură sunt marcate și dimensiunile geometrice cele mai importante pentru varistor. Așa cum indică și denumirea lor, varistoarele au în componența lor în cea mai mare parte ZnO, la care se adaugă un număr de oxizi aditivi, fiecare având un anumit rol funcțional [47].

Fabricantul și utilizatorul de varistoare trebuie să cunoască influența diametrului mediu al granulelor de ZnO asupra tensiunii de prag U_N . Un varistor cu ZnO are în componența sa granule de diferite dimensiuni. Prin urmare, va exista o cale preferențiată de trecere a curentului pe drumul de rezistență minimă, traversând granulele de ZnO care au rezistența electrică cea mai mică [90].

Tensiunea de prag asociată unei asemenea granule u_N se definește ca fiind egală cu înălțimea barierei de potențial între două granule alăturate, anume:

$$u_N = U_{bi} \approx 3 V \quad (2.1)$$

Presupunând că trecerea curentului se face prin n microvaristoare înseriate pe înălțimea H a varistorului și considerând că toate granulele de ZnO au același grosime d_g , (în Figura 2.16.a este notată cu d),

$$n = H/d_g. \quad (2.2)$$

și deci tensiunea de prag a varistorului va fi proporțională cu numărul de straturi de ZnO, deci cu înălțimea H a pastilei ceramice și, efectuând înlocuirile, obținem:

$$U_N = n \cdot u_N = \frac{H}{d_g} \cdot u_N = \frac{H}{d_g} \cdot U_{bi} = \frac{H}{d_g} \cdot 3[V] \quad (2.3)$$

Această tensiune de 3 V (de fapt o tensiune între 3 și 4 V) se regăsește în toate articolele privind varistoarele pe bază de ZnO. Un studiu statistic din anii 1990 arată că, pentru 200 de granule de ZnO studiate în condiții de laborator s-a regăsit această valoare a tensiunii de prag pe joncțiune [38].

Diametrul mediu al unei granule de ZnO este între 10 și 25 μm , dar variază foarte mult datorită compoziției chimice și a tehnologiei de fabricație.

O altă provocare tehnologică este realizarea unor varistoare pentru tensiuni nominale sub 20 ...30 V. Nu numai grosimea extrem de mică a stratului varistor pune probleme, ci și neliniaritatea accentuată a caracteristicilor la foarte joasă tensiune. Din punct de vedere tehnologic este mult mai simplu să se producă un varistor pentru 230 V sau unul pentru medie tensiune, decât varistoare pentru telefonie sau industria electronicii auto, care necesită procedee fizico-chimice mult mai elaborate și mai complexe.

După cum se constată din această ecuație, stabilind tensiunea de prag U_N , necesară varistorului și cunoscând granulația medie a granulelor de ZnO, putem calcula cu aproximație înălțimea pe care va trebui să o aibă pastila ceramică. Calculul practic se face pornind de la constatarea că dimensiunea medie a granulelor de ZnO este aproximativ 20 μm [48]. În Figura 2.17. prezentăm o secțiune de principiu, realizată printr-un varistor gata fabricat, de grosime micrometrică [16].

Această dimensionare se referă doar la înălțimea pastilei. Diametrul pastilei se va alege după criterii mult mai complicate, care țin de curentul maxim pe care îl suportă varistorul și de stabilitatea termică ce se dorește a fi obținută. Indiferent de tehnologia de fabricație sau de domeniul de utilizare, varistoarele se îmbracă total sau parțial în rășină epoxidică.

Pentru domeniul de joasă tensiune, conform standardelor UL#1449 (*Transient Voltage Surge Suppressors*, File E103662) și CSA 2221-01 (*Accessories and Parts for Electronic Products*, File LR109328), există trei categorii de varistoare, fiecare având anumite diametre standardizate.

34 Materiale semiconductoare pe bază de oxizi metalici - 2

Dacă diametrele sunt standardizate, înălțimea, fiind proporțională cu tensiunea de prag, nu este standardizată. Se disting [57]:

- Varistoare de uz general, îmbrăcate complet în rășină epoxidică, cu conectori radiali:
Diametrele standard sunt: 5, 7, 10, 14, 18 respectiv 20 mm;
- Varistoare cu capacitate sporită de absorbție a energiei, fără conectori, cu fețele acoperite cu electrozi prin depunere și suprafața laterală acoperită cu rășină epoxidică:
Diametrele standard sunt: 25, 32, 40 și 60 mm;
- Varistoare cu destinație specială (aplicații militare sau alte aplicații aparte).

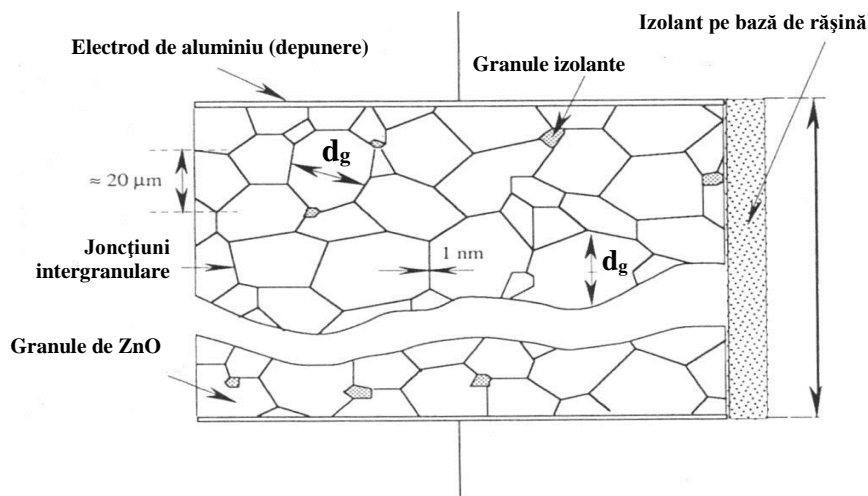


Fig. 2.17 Secțiune de principiu printr-un varistor

Vom prezenta o metodă empirică de corelare a diametrului varistorului care răspunde celor două cerințe contradictorii:

- Realizarea unei serii de varistoare cu același diametru și înălțime variabilă;
- Corelarea diametrului varistorului cu înălțimea cerută de capacitatea de absorbție în energie;

În Figura 2.18 prezentăm pe scurt realizarea compromisului între cele două cerințe [30]:

Se observă că până la un raport între înălțime și diametrul real (impus) de aproximativ 2 sau 2,1, se poate realiza o serie de varistoare de diametru constant, impus de prima valoare a grosimii aleasă.

Peste această valoare a grosimii (exprimată la fel ca și diametrul în unități relative), diametrul solicitat de un varistor de înaltă tensiune, pentru a face față șocurilor violente și a putea absorbi energia acestora, este mai mare decât cel corespunzător începutului de serie. În consecință se impune trecerea la un nou diametru.

Se poate genera o serie nouă cu acest diametru inițial (calculat, prin metode specifice, pentru primul varistor din serie). Se realizează serii de varistoare, care diferă doar prin înălțime (tensiune U_N), diametrul fiind identic.

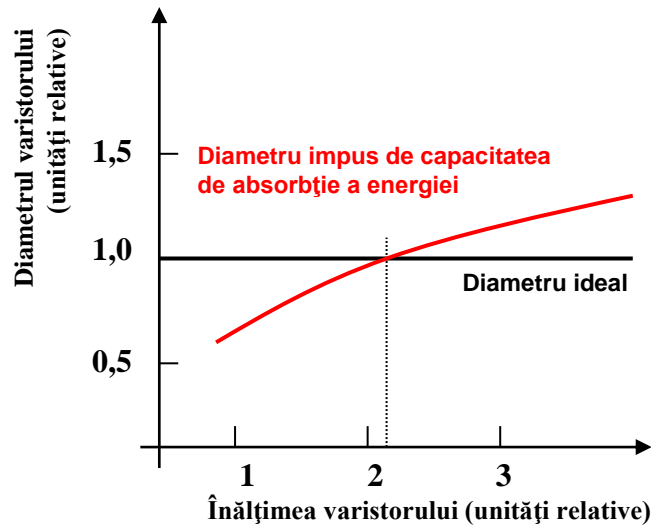


Fig. 2.18: Alegerea diametrului varistorului

În Figura 2.19.a este prezentat un varistor tip semipătrat, apoi în Figura 2.19.b este prezentată o serie de varistoare tip disc pentru domeniul de joasă tensiune, având diametrele de 25, 32 și 40 mm, în Figura 2.19.c este exemplificată o serie de varistoare rectangulare pentru aplicații în electronica auto, iar în Figura 2.19.d sunt prezentate varistoare tip disc cu electrozi atașați, acoperite complet cu rășină epoxidică, având diametrele de 14 și 20 mm, cele cu 3 electrozi fiind polistratificate [104].

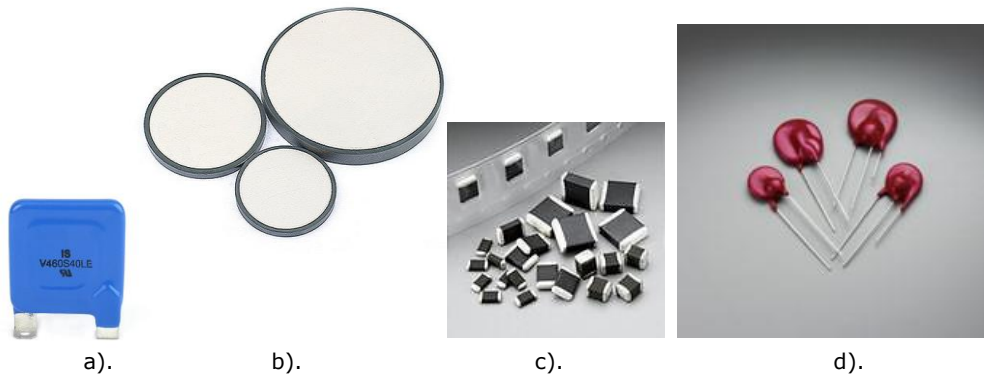


Fig. 2.19: Tipuri constructive și serii de varistoare pentru joasă tensiune

În Figura 2.20. se prezintă, cu titlu de exemplu, gama de tipuri și dimensiuni de varistoare pentru aplicații la joasă tensiune produsă de către Varsi d.o.o. Slovenia [103].

În Figura 2.21 este prezentată o serie de varistoare cilindrice, fabricate pentru aplicații la medie și înaltă tensiune, iar în Figura 2.22 este prezentată o serie de varistoare pentru aplicații speciale.

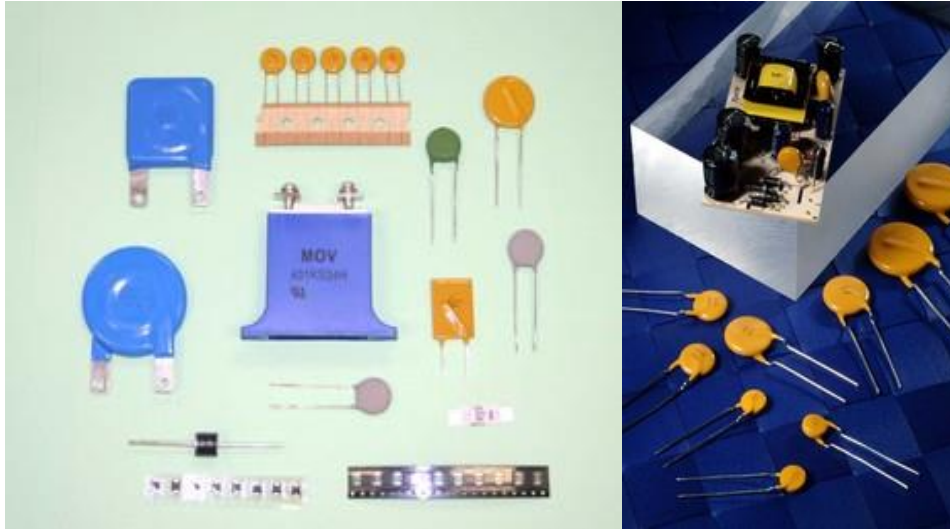


Figura 2.20: Varistoare pe bază de ZnO pentru aplicații la joasă tensiune



Figura 2.21: Serie de varistoare pe bază de ZnO

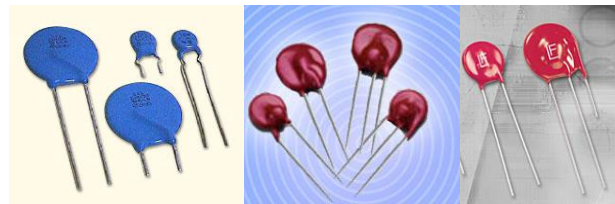


Figura 2.22. Varistoare ZnO pentru aplicații speciale

Principalele caracteristici ale varistoarelor pe bază de carbură de siliciu sunt [18]:

- caracteristica curent-tensiune prezintă o neliniaritate medie, coeficientul de neliniaritate α (panta curbei) având valori între 10 și 30;
- majoritatea variantelor constructive necesită eclatori în serie cu varistoarele;
- gabaritul (masă și dimensiuni) este destul de mare;
- curentul de scurgere în regim permanent (în absența supratensiunilor) are valori mici;
- timpul de răspuns este mult mai mic (între 50 și 85 ns);
- au capacitate medie de absorbție în energie (energia specifică $E > 100 \text{ J/cm}^3$), și permit trecerea unor curenți cu densitate $J > 5 \text{ kA/cm}^2$;
- nivelul de protecție este mai scăzut (echipamentele sunt mai sensibile la creșterile de tensiune).

Protecția la supratensiuni este în majoritatea cazurilor o protecție de tip paralel, care se leagă în paralel cu instalația sau porțiunea de rețea care se dorește a fi protejată [44].

Principalele avantaje ale varistoarelor pe bază de oxizi metalici sunt :

- caracteristica curent-tensiune prezintă o neliniaritate accentuată, coeficientul de neliniaritate α (panta curbei) având valori între 20 și 70;
- majoritatea variantelor constructive nu necesită eclatori în serie cu varistoarele;
- gabaritul (masă și dimensiuni) este mult mai redus;
- curentul de scurgere în regim permanent (în absența supratensiunilor) are valori extrem de mici;
- timpul de răspuns este mult mai mic (între 10 și 25 ns);
- au capacitate mărită de absorbție în energie (energia specifică $E > 200$ J/cm³), și permit trecerea unor curenți cu densitate $J > 5$ kA/cm²;
- nivelul de protecție este mai scăzut (echipamentele sunt mai sensibile la creșterile de tensiune).

Varistoarele pe bază de amestecuri de oxizi metalici reprezintă, prin urmare, varianta cea mai performantă, ceea ce le face mult mai utilizate, în prezent, în construcția echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor [42]

Scopul fundamental al acestui tip de protecție este de a crea o legătură tranzitorie între instalația de protejat și pământ. Această legătură trebuie să fie eficientă pe o durată, după cum am mai spus, destul de mică de timp. Supratensiunile cauzează astfel de fenomene tranzitorii de durată redusă [43].

Principiul unei protecții paralele este prezentat în Figura 2.23.

Cerințele unui sistem de protecție paralelă sunt:

- un timp de răspuns foarte redus, pentru a nu expune instalația la supratensiuni decât un timp foarte scurt;
- în regim normal de funcționare să aibă un consum foarte redus (curentul care parcurge echipamentul de protecție să fie neglijabil, datorită impedanței transversale foarte mare);
- capacitatea de a absorbi energii foarte ridicate în timpul acțiunii la defecțiuni;
- o tensiune de amorsare (deschidere) și una reziduală (închidere) cât mai apropiate una de alta și de tensiunea de serviciu;
- limitarea supratensiunilor la o valoare inferioară nivelului de protecție (tensiunea maximă pe care o poate suporta izolația echipamentului de protecție) și a tensiunii de ținere a izolației instalației de protejat;
- stabilitate termică, chimică și electrică în timp;
- selectivitate;
- sensibilitate;
- fiabilitate și mentenanță sporite;
- preț de cost acceptabil;

În practică nu există încă un dispozitiv care să răspundă tuturor acestor cerințe.

Din categoria **protecțiilor paralele** utilizate în electronică amintim: descărcătoarele cu rezistență variabilă bazate pe:

- carbură de siliciu (SiC);
- diode Zener cu seleniu;
- diode Zener cu siliciu;
- ceramici semiconductoare cu ZnO și alți oxizi metalici;

În cazul sistemelor de telecomunicații se folosesc și protecții bazate pe diverse tipuri de diode precum și descărcătoare cu gaz în variantă capsulată. Tendința este de înlocuire și în acest domeniu a diodelor cu ceramici semiconductoare, care au o

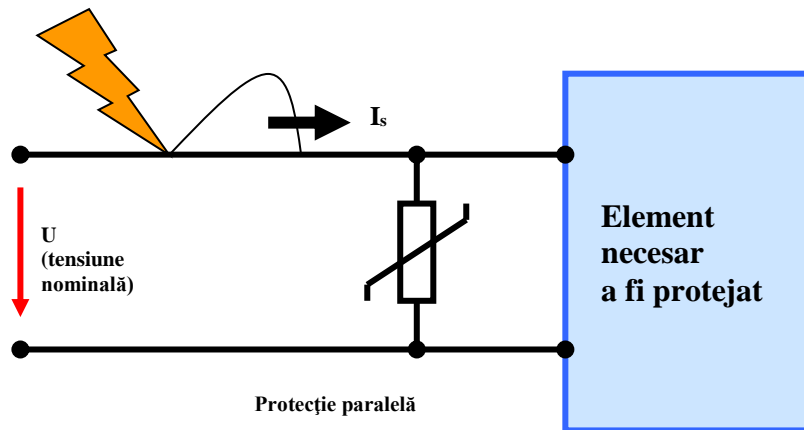


Figura 2.23. Schema electrică de principiu a protecției paralele

mai mare capacitate de absorbție a energiei.

În Figura 2.24 este prezentată o comparație între caracteristica curent-tensiune a varistoarelor pe bază de ZnO și cea a varistoarelor pe bază de SiC [59].

Observăm că în cazul varistorului pe bază de ZnO, caracteristica de funcționare la temperaturi normale este suficient de aplatizată în zona de curent redus (10^{-3} ... 10^{-4} A) [92].

Rămâne destul de aplatizată și în zona supratensiunilor de manevră, însoțite de curenți de sute de amperi, chiar și în zona supratensiunilor atmosferice care produc curenți de 10 kA și mai mult. Pe abscisă a fost marcat curentul în A, iar pe ordonată tensiunea în V.

Aplatizarea reflectă tocmai gradul de neliniaritate crescut și apropierea caracteristicii varistorului pe bază de ZnO de caracteristica ideală.

Pentru a putea face o comparație mai directă între principalele echipamente de protecție contra supratensiunilor utilizate la medie și înaltă tensiune, prezentăm proprietățile acestora în Tabelul 2.1. [40]:

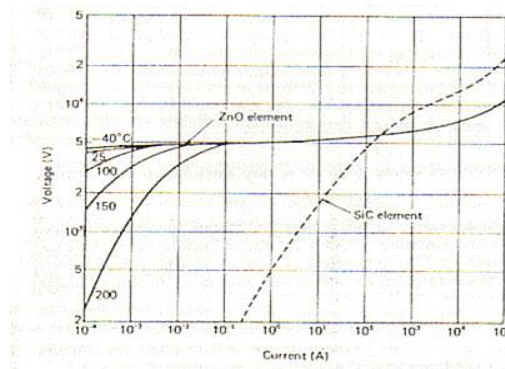
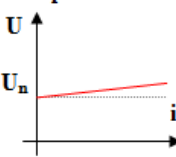
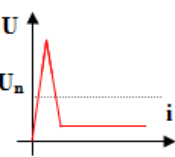
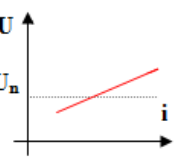
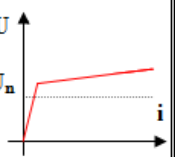


Fig. 2.24. Caracteristici curent – tensiune comparative pentru varistoare SiC și ZnO

Tabelul 2.1: Comparație a proprietăților dispozitivelor de protecție la supratensiuni

Dispozitiv	Dispozitiv ideal	Eclator	DRV cu SiC	DRV cu ZnO
Proprietăți				
Curent de scurgere la U_n	nul	nul	ridicat	scăzut
Nivel de protecție N_p	redus	tensiune de amorsare mare \rightarrow nivel de protecție ridicat	ridicat	redus
Capacitate de absorbție a energiei	ridicată	ridicată	scăzută	ridicată
Timp de răspuns	rapid	lent ($\approx 10^{-6}$ s)	mediu ($< 10^{-8}$ s)	rapid ($< 10^{-9}$ s)
Gama de capacitate [pF]	-	1 – 10 pF	-	12 μ F – 50 μ F
α determinat între 1 și 10 mA	cât mai mare	-	3 – 6	25 – 70
Preț de cost	cât mai scăzut	scăzut	mare	mediu
Domenii de aplicare	orice domeniu de tensiune, CC sau CA, orice frecvență	joasă și medie tensiune, cu grad mare de răspândire	medie și înaltă tensiune, circuite de forță, cu domenii de aplicare în restrângere	joasă, medie și înaltă tensiune, cu o arie de răspândire în expansiune
Complexitate	medie către redusă	redusă	ridicată	medie

Dar această categorie de echipamente prezintă și dezavantaje, dintre care menționăm [101], [102]:

- degradarea varistorului, reflectată în modificarea caracteristicii curent-tensiune după trecerea fiecărei unde de supratensiune;
- degradarea permanentă a varistorului chiar în absența supratensiunilor (fenomenul de îmbătrânire), datorată trecerii în permanență a unui curent de valoare extrem de mică prin varistor;
- în timpul funcționării, caracteristica curent-tensiune este foarte dependentă de temperatură, creșterea ei fie datorită condițiilor microclimatice, fie datorită efectului Joule – Lenz, antrenează o creștere exponențială a curentului care trece prin varistor. La limită se poate produce chiar o creștere necontrolată, în avalanșă, care conduce la fenomenul de ambalare termică și la distrugerea echipamentului [70].

Pentru a concluziona, comparând proprietățile tuturor acestor aparate de protecție contra supratensiunilor cu varianta ideală, se constată că echipamentele bazate pe tehnologia varistoarelor cu oxizi metalici (ZnO) îndeplinesc cele mai multe din aceste cerințe. Varistoarele pe bază de oxid de zinc pot fi considerate componente pasive relativ noi, deoarece comercializarea lor datează din anii 1970. ele aduc o soluție originală pentru problemele de protecție: modul lor de realizare, raportat la cel al componentelor pasive, permite obținerea unui material ale cărui proprietăți electrice sunt foarte apropiate de cele ale componentelor active [87].

2.2.2. Caracteristica statică curent-tensiune pentru un varistor pe bază de ZnO

Dependența neliniară dintre curentul (densitatea de curent) și tensiunea (intensitatea câmpului aplicat) la bornele varistorului este dată de relația:

$$J = K \cdot E^{\alpha} \quad (2.4)$$

unde:

- J este densitatea curentului prin varistor [A/m^2];
- E este intensitatea câmpului electric aplicat la bornele varistorului [V/m];
- K este o constantă care depinde de geometria și modul de fabricare și utilizare a varistorului;
- α este coeficientul de neliniaritate;

O relație similară (în esență o exprimare asemănătoare legii lui Ohm pentru o porțiune de circuit) poate fi scrisă și între curentul care trece prin varistor și tensiunea aplicată:

$$I = B \cdot U^{\alpha} \quad (2.5)$$

- I este curentul prin varistor [A];
- U este tensiunea aplicată la bornele varistorului [V];
- B este o altă constantă;
- α este coeficientul de neliniaritate;

Protecția rețelelor și echipamentelor este cu atât mai eficientă cu cât coeficientul de neliniaritate α are o valoare mai mare. Spre deosebire de varistoarele cu SiC, la care $\alpha = 3 - 6$, varistoarele cu ZnO au obișnuit un $\alpha = 25$ până la 70 și un curent de scurgere mult mai scăzut decât celelalte.

Cele mai performante varistoare pot ajunge și la un $\alpha = 200$.

Caracteristica curent-tensiune a unui varistor [16] este reprezentată în Figura 2.25. S-a preferat reprezentarea sub forma $J = f(E)$ și nu $I = f(U)$, pentru a ne referi exclusiv la materialul varistorului și nu la problemele de geometrie și construcție [7].

Valoarea coeficientului de neliniaritate caracterizează în totalitate eficacitatea protecției. De exemplu, pentru a disipa un supracurent de 100A într-o rețea de 230V se utilizează un varistor a cărui tensiune de prag U_N este de 400V (V_p definită pentru un curent $I_p=1mA$).

Supratensiunea reziduală la bornele elementului protejat va fi:

$$v_{st} = V_p (I / I_p)^{1/\alpha}$$

unde: $v_{st} \approx 587$ dacă $\alpha = 30$

$$v_{st} \approx 1005 \text{ dacă } \alpha = 10.$$

Găsirea unui coeficient α mare a făcut obiectul unor lucrări importante. Însuși inventatorul, M. Matsuoka, a publicat în 1969 două tabele ce rezumau influența compoziției chimice, respectiv a tratamentului termic asupra neliniarității varistoarelor pe bază de oxid de zinc [56].

În Fig. 2.25 este detaliată caracteristica curent-tensiune (densitate de curent, intensitate câmp) pentru un material varistor pe bază de ZnO [2].

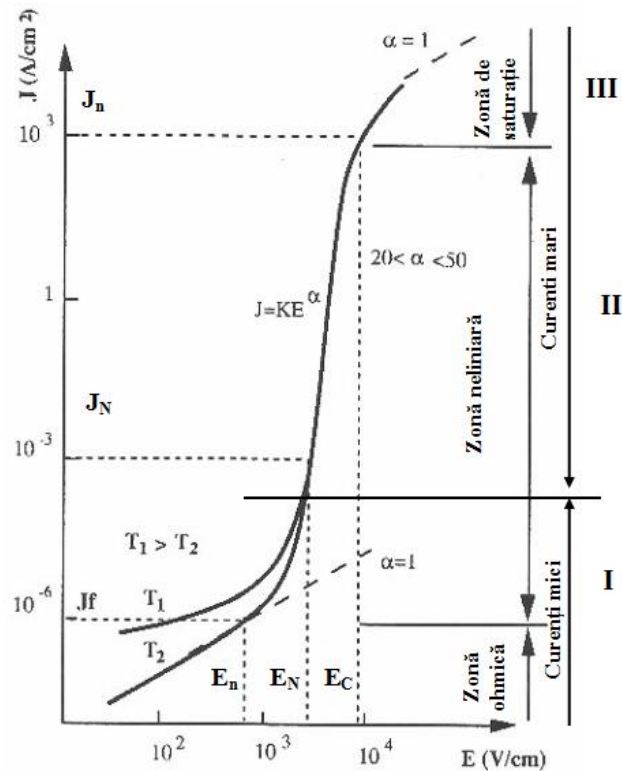


Fig. 2.25. Caracteristica electrică a unui material varistor

Caracteristica curent-tensiune prezintă trei zone importante, fiecare fiind caracterizată prin proprietăți de conducție particulare [39]:

I – zona ohmică

Corespunde curenților slabi, dependenți de tensiune printr-o relație ohmică (liniară). Rezistivitatea electrică a varistorului în aceste zone este de $10^4 - 10^{10}$ Ωm . Materialul poate fi considerat ca izolator.

Această zonă trebuie avută în vedere la dimensionarea echipamentului de protecție pentru a plasa tensiunea nominală U_n (pe grafic intensitatea câmpului electric E_n) a rețelei sau echipamentului de protejat (practic punctul de funcționare în regim de serviciu permanent), pentru a avea curenți de scurgere cât mai mici, (sub 1 mA la medie și înaltă tensiune). Ea corespunde curentului de scurgere I_f (respectiv densitatea de curent J_f).

În această zonă curentul este determinat de conducția termică, așa cum rezultă și din caracteristica $J(E)$ ridicată pentru temperaturi ale mediului ambiant de T_1 și respectiv T_2 , $T_1 > T_2$.

Temperaturile ridicate ale mediului ambiant în care este plasat varistorul, sau chiar creșterea temperaturii acestuia prin efect Joule-Lenz favorizează depășirea mai ușoară a barierei de potențial de către electronii liberi, ceea ce duce la creșterea curentului, așa cum se poate observa și din formula 2.6:

$$J = A(U) \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{q_e \cdot \Phi(U)}{k \cdot T}} \quad (2.6)$$

unde, mărimile utilizate reprezintă:

- U – tensiunea electrică aplicată;
- q_e – sarcina electronului ($= 1,6 \cdot 10^{-19}$ [C]);
- k – constanta lui Boltzman ($= 5,67 \cdot 10^{-8}$ [W/(m²·K⁴)]);
- T – temperatura absolută (pe scară Kelvin);
- $\Phi(U)$ – înălțimea barierei de potențial;
- $A(U)$ – constanta de radiație a lui Richardson, care este funcție de tensiunea aplicată și este foarte diferită de constanta lui Richardson-Dushman pentru un metal;

Formula reflectă destul de bine realitatea. În practică, aceste dependențe sunt înlocuite cu funcții polinomiale sau exponențiale simple, utilizând metode numerice de aproximare.

II – zona neliniară

În această zonă se manifestă efectul de varistor, acest efect fiind bine descris de relațiile (2.6) și (2.7).

Coefficientul de nelinearitate poate fi deci asimilat cu panta caracteristicii și calculat cu formula 2.7:

$$\alpha = \frac{d(\log(I))}{d(\log(U))} \quad (2.7)$$

Valorile normale ale coeficientului de nelinearitate α sunt cuprinse între 20 și 50, uneori ajungând la 70. Tensiunea de prag a varistorului (sau echipamentului), U_N (respectiv intensitatea câmpului E_N), una din mărimile de referință, ea fiind măsurată convențional la o densitate de curent de 1 mA/cm², sau, pentru simplificarea măsurărilor la un curent de 1 mA.

De asemenea, tot pentru simplificare, vom face referire directă la tensiune și curent, nu la intensitatea câmpului și densitatea de curent.

Această porțiune de caracteristică nu este dependentă de temperatură, așa cum se constată ușor și din grafic.

Valoarea lui α este variabilă de-a lungul caracteristicii și nu se poate considera o valoare prestabilită, determinarea lui α făcându-se exclusiv experimental, din caracteristica $I(U)$, între două puncte alese convențional.

Operând cu caracteristici logaritmice sau semilogaritmice, este mai ușor să se determine la 1 mA, respectiv 10 mA, conform relației 2.8.

De fapt această relație este dedusă prin logaritizarea relației 2.8, care conduce la următoarea relație pentru α (prin explicitarea diferențialelor ca diferențe finite):

$$\alpha = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\ln U_2 - \ln U_1} \quad (2.8)$$

Relația 3.5 face referiri la două puncte de pe caracteristică, luate arbitrar, de exemplu cel cu un curent de 1 mA (I_1) și cel cu un curent de 10 mA (I_2) și tensiunile corespunzătoare, cele două puncte fiind suficient de apropiate pentru a explicita diferențiala.

În această porțiune conducția se realizează prin efect de tunel, conform [33] sau prin generalizarea mecanismului termoelectronic [7].

III zona de saturație

Corespunde curenților foarte ridicați, de câțiva kA.

Aici se situează curentul de descărcare nominal I_n (respectiv densitățile de curent corespunzătoare J_n), precum și curentul maxim al varistorului (I_{max}), în regim de șoc, dincolo de care se produce distrugerea iremediabilă a elementului. Caracteristica devine din nou ohmică, curentul este limitat doar de rezistența lineară a granulelor de ZnO, rezistivitatea materialului în această zonă fiind de ordinul $0,5 \times 10^{-2}$ [Ωm]. Aici varistorul poate fi asimilat cu un material conductor electric.

Se pot introduce relațiile 2.9 și 2.10 între tensiunea U și curentul I (respectiv intensitatea câmpului electric E și densitatea de curent J), pentru descrierea conductivității în acest domeniu:

$$U = R_g I \quad (2.9)$$

sau:

$$E = \rho_g J \quad (2.10)$$

Unde mărimile reprezintă: R_g – rezistența electrică a granulelor de ZnO;
 ρ_g – rezistivitatea electrică a granulelor de ZnO;

Proprietățile de element de protecție ale varistorului sunt asigurate în zonele II și III ale caracteristicii.

În zonele de funcționare normală a varistorului (I și II), repartiția potențialului la nivel microscopic, pe varistoarele elementare din structura sa, depinde esențial de rezistivitatea fiecărei granule [8].

Caracteristica curent-tensiune a varistoarelor depinde de toate barierele de potențial care se stabilesc între două granule de ZnO învecinate, deci fiecare joncțiune constituie un microvaristor elementar care poate fi caracterizat individual, lucru ce poate fi făcut cu ajutorul unor tehnici speciale.

Observăm că în cazul varistorului pe bază de ZnO, caracteristica de funcționare la temperaturi normale este suficient de aplatizată în zona de curent redus (10^{-3} ... 10^{-4} A). Rămâne destul de aplatizată și în zona supratensiunilor de manevră, însoțite de curenți de sute de amperi și rămâne aplatizată chiar și în zona supratensiunilor atmosferice care produc curenți de 10 kA și mai mult.

Aplatizarea reflectă tocmai gradul de neliniaritate crescut și apropierea caracteristicii varistorului pe bază de ZnO de caracteristica ideală.

De altfel, materialele semiconductoare pe bază de oxizi metalici, având ca și component principal ZnO, au numeroase întrebuințări. O exemplificare a acestora este realizată în Figura 2.26 [73].

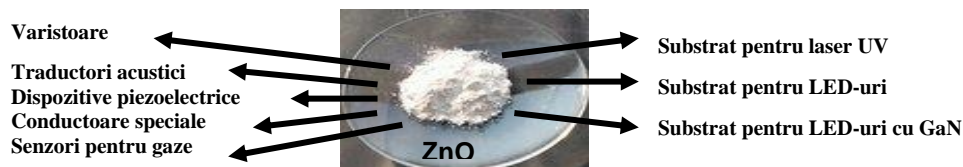


Figura 2.26. Principalele aplicații ale materialelor semiconductoare pe bază de ZnO

Prin urmare, studiul proprietăților fizico – chimice și al diverselor tehnologii de fabricație ale materialelor semiconductoare pe bază de ZnO este de foarte mare actualitate pe plan mondial [81].

2.3. Concluzii

Acest capitol a realizat o trecere în revistă a câtorva materiale ceramice pe bază de oxizi metalici care prezintă interes pentru proprietățile electrice. S-au prezentat o serie de proprietăți fizico-chimice, câteva elemente privind tehnologia lor de fabricație și domeniile de aplicație din zona ingineriei electronice.

Dintre multitudinea de materiale ceramice semiconductoare pe bază de oxizi metalici, s-a acordat o atenție sporită materialelor care au ca și component principal oxidul de zinc, datorită gamei foarte largi de aplicații.

Ca și aplicație principală a materialelor ceramice semiconductoare pe bază de oxid de zinc s-a insistat asupra varistoarelor, care reprezintă un domeniu de vârf în domeniul electronic, având o foarte mare actualitate pe plan mondial. Aceste varistoare, pe bază de ZnO, sunt utilizate pentru protecția împotriva supratensiunilor care pot apărea în rețelele electrice, datorită proprietății materialului de a fi izolator electric atunci când este expus unei tensiuni reduse și de a intra în conducție (devenind conductor), atunci când tensiunea (intensitatea câmpului electric) care se aplică din exterior, depășește o valoare de prag [9].

Dintre toate soluțiile tehnice existente, varistoarele pe bază de ZnO reprezintă soluția cea mai completă pentru protecția oricărei instalații de joasă tensiune (și, implicit, și de telecomunicații), împotriva oricărui tip de supratensiuni. Aceste dispozitive semiconductoare au o serie de avantaje în exploatare, care au fost evidențiate în acest capitol.

Cele mai importante concluzii referitoare la varistoarele pe bază de ZnO sunt:

- Varistoarele pe bază de ZnO sunt ceramici semiconductoare, (practic sunt semiconductori donori de tip n), conductivitatea lor fiind de natură:
 - intrinsecă – datorată atomilor (ionilor) de Zn interstițiali și a lacunelor de oxigen;
 - extrinsecă – datorată dopajului cu Co sau Mn de exemplu;
- Aceste dispozitive semiconductoare prezintă o limitare a conducției de către barierele de potențial electrostatic de la nivelul interstițiilor intergranulare. Din măsurători s-a constatat că o conducție ridicată apare doar de la o valoare de 3 V aplicată barierei de potențial;
- Calculul grosimii varistorului pentru o anumită tensiune de prag, dorită din considerente de funcționare a echipamentului de protecție, se poate face aproximativ, dacă se cunoaște diametrul granulelor de ZnO, pe baza relațiilor (2.2.) și (2.3). Verificarea unui diametru ales se poate face evaluând raportul înălțime / diametru, iar în cazul în care acest depășește 2,1 se impune mărirea diametrului cu o treaptă;
- Dimensiunea medie a granulelor de ZnO, cu un rol important în fenomenul de conducție, este de cca. 20 μm . Este posibil să se ajungă la dimensiuni între 3 μm și 150 μm , prin modificarea temperaturii de sinterizare, a duratei ciclului de sinterizare și a compoziției chimice;
- Joncțiunile intergranulare, cu rol în obținerea efectului varistor, sunt bogate în oxid de bismut și au grosimi cuprinse între 50 și 500 Å;

- Granulele mici de impurități izolante sunt precipitate între granulele de ZnO și au o grosime de cca. 5 μm .
- Varistorul pe bază de ZnO prezintă o capacitate electrică neglijabilă, invers proporțională cu numărul de interstiții. Această observație merită luată în seamă mai ales în aplicațiile în curent alternativ. Capacitatea electrică este deosebit de importantă și pentru aplicațiile în domeniul telecomunicațiilor. Pentru reducerea capacității dielectrice se dorește utilizarea unui material cu interstiții cât mai numeroase;
- Pierderile dielectrice sunt foarte reduse ($\text{tg } \delta < 0,03$) și prezintă un maxim la frecvența de 200 kHz. Această frecvență trebuie evitată în aplicațiile din telecomunicații;
- Timpul de răspuns este foarte scăzut, dar depinde în general și de impedanța circuitului de protejat, dar în mod obișnuit este de ordinul zecilor de ns;
- Posibilitatea de a absorbi energia depinde de parametrii geometrici și de calitatea varistorului. Poate ajunge până la 200 J/cm³;

Putem rezuma că, la ora actuală, se cunosc cu certitudine următoarele:

- Dimensiunile granulelor de ZnO nu sunt identice, dar, pentru un anumit material, statistic, ele pot fi grupate într-un anumit interval;
 - Majoritatea parametrilor de material sunt bine determinați;
 - Tipodimensiunile de varistoare sunt clar definite;
 - Stabilitatea termică a varistoarelor, la care curentul este activat termic, poate fi îmbunătățită prin metode externe (radiatoare, răcire forțată, etc.);
 - Căile de curent în interiorul varistorului sunt aproximativ paralele, ceea ce sugerează o uniformitate destul de mărită a materialului;
 - Varistoarele pentru aplicații la joasă tensiune și în telecomunicații au o capacitate de absorbție redusă în energie, o capacitate electrică ridicată, precum și o neliniaritate redusă. Acest lucru a îngreunat utilizarea lor în diverse aplicații din domeniul electronicii și telecomunicațiilor;
 - Rolul fiecărui element adițional este bine conturat. Totuși, se pot face o serie de noi studii privind proporțiile diferiților aditivi.
- Referitor la compoziția chimică a varistoarelor, se poate concluziona că aditivii pot fi împărțiți în două categorii: primii sunt compuși ai oxizilor ai căror cationi participă direct la formarea cristalelor elementare, iar alții, care difuzează în interiorul cristalelor, asigurând performanțele electrice de neliniaritate ale varistoarelor.
 - Cercetările din domeniul cristalografiei sau fizicii solidului pot furniza doar modele matematice pentru studiul acestor materiale, care pot conduce la stabilirea unor soluții tehnice pentru ameliorarea tehnologiei de fabricație a acestora.
 - Ameliorarea performanțelor funcționale ale acestor materiale poate fi făcută în primul rând prin cercetări legate de domeniul ingineriei chimice, acest domeniu având un caracter interdisciplinar, fiind la limita dintre ingineria chimică și ingineria electrică.

2.4. Contribuții personale

Dintre contribuțiile originale cele mai importante, aferente acestui capitol, amintim:

- Studiul bibliografic al principalelor materiale ceramice semiconductoare pe bază de oxizi metalici;
- Precizarea unor elemente de chimie și fizica materialelor în scopul de a evalua calitatea și performanțele materialelor;
- Identificarea aplicațiilor acestor materiale în domeniul ingineriei electrice, energetice și electronice;
- Definirea și detalierea conceptului de varistor pe bază de oxizi metalici, în conformitate cu normele specifice;
- Descrierea proprietăților fizico-chimice ale materialelor oxidice semiconductoare care intră în compoziția varistoarelor pe bază de ZnO;
- Evidențierea avantajelor varistoarelor pe bază de ZnO;
- Analiza comparativă a proprietăților acestor materiale;

3. MODELELE MATEMATICE PRIVIND STUDIUL MATERIALELOR SEMICONDUCTOARE PE BAZĂ DE OXIZI METALICI

3.1. Studiul conductivității varistoarelor pe bază de oxizi metalici

De la descoperirea efectului de varistor la începutul anilor '60, foarte multe cercetări au fost consacrate studierii mecanismelor conducției în spațiile interstițiale dintre granulele de ZnO.

Fenomenul fundamental la care s-a încercat a se găsi o explicație este scăderea bruscă a rezistenței acestor materiale când tensiunea depășește un anumit prag. S-a căutat pe această cale să se răspundă și la problemele legate de fenomenul de conducție în esența lui.

Majoritatea cercetărilor au condus la obținerea unor modele matematice care se apropie fiecare destul de bine de realitate, fără a avea însă o teorie care să explice complet aceste fenomene. În principal, teoriile care încearcă să explice conducția în materialele varistoare se pot împărți în următoarele categorii:

- modele bazate pe efectul tunel;
- modele bazate pe emisia termoelectronică;
- modele combinate.

În acest capitol vom trece în revistă principalele modele existente la ora actuală:

3.1.1. Modelul M. Matsuoka

În 1971 M. Matsuoka, inventatorul oficial al materialelor ceramice semiconductoare pe bază de oxizi metalici, a propus un prim model care explica nelinearitatea varistoarelor. Pornind de la observarea microscopică dimensională a spațiului intergranular, el a exclus de la început posibilitatea conducției prin efect tunel, datorită grosimii mari, de până la $1\mu\text{m}$ a spațiului intergranular [56].

Mecanismul propus se bazează pe un curent limitat de sarcina spațială din zona intergranulară, generată prin migrarea ionilor din interiorul granulelor de ZnO. Pentru tensiuni scăzute, o parte din electronii injectați de dopanți este capturată și neutralizată în zona intergranulară, neparticipând la conducție. Dacă tensiunea aplicată devine suficient de mare, toți electronii contribuie la conducție, determinând creșterea curentului.

Cu toate că acest model reflecta bine forma generală a caracteristicii $I(U)$, el se bazează pe câteva ipoteze neconforme cu realitatea:

- Analizele fizico-chimice au arătat că grosimea spațiilor intergranulare este în general cuprinsă între 2×10^{-3} și $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$, valori mult mai mici decât cea propusă de autor ($1\mu\text{m}$);

- Dacă limitarea curentului de sarcină spațială explică efectul de varistor, conform acestui model, tensiunea de prag ar trebui să fie dependentă de densitatea acceptorilor, deci de compoziția chimică a spațiului intergranular, lucru care nu este adevărat în realitate, tensiunea de prag fiind determinată de granulația pulberii de ZnO supusă sinterizării;
 - Permitivitatea dielectrică relativă propusă este de 170, în realitate experimentele au arătat o valoare măsurată $8,5 < \epsilon_r < 10$.

3.1.2. Modelul J.D. Levine

J.D. Levine a fost primul care a propus ca mecanism al conducerii emisia termoelectronică printr-o dublă barieră Schottky. În 1975, autorul prezintă o diagramă energetică a ansamblului granulă ZnO – spațiu intergranular, prezentată în Figura 3.1.

El presupune că electronii liberi dintr-o parte și alți a spațiului intergranular migrează către acesta, unde vor fi reținuți captivi. Vor rezulta astfel în vecinătatea suprafețelor de separație zone părăsite, sărace în electroni (încărcate cu sarcină spațială pozitivă), între care se situează sarcinile de suprafață negative, ceea ce conduce la apariția barierei de potențial de înălțime Φ [69].

Sarcinile de suprafață sunt exprimate printr-o distribuție N_s ce depinde exponențial de câmpul electric aplicat E și este independentă de nivelele de energie ale benzilor de conducție E_c și de valență E_v .

Când tensiunea aplicată crește, scade înălțimea barierei de potențial, favorizând conducția la nivelul joncțiunii (spațiului intergranular).

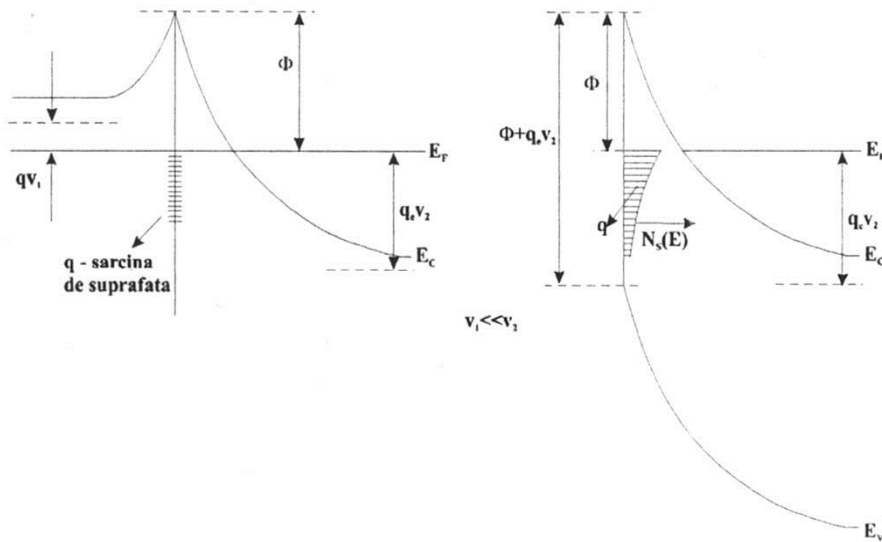


Fig. 3.1. Modelul teoretic al lui J.D. Levine

Într-o primă etapă Levine a determinat variația înălțimii barierei de potențial Φ și numai după aceea o introduce într-o ecuație relativă la efectul termoelectric la care face apel pentru a explica efectul de nelinearitate al varistorului.

Acest model este un model combinat, făcând apel atât la elemente legate de efectul termoelectric. Cât și la elemente legate de efectul tunel.

Observațiile critice aduse acestui model sunt [76]:

- Neglijarea sarcinilor celorlalte granule adiacente spațiului intergranular;
- Variația cu temperatura a lui α din teorie nu este confirmată experimental;
- Valorile lui α obținute teoretic (3-6) sunt mult prea mici față de valoarea reală (în jurul a 50);

3.1.3. Modelul lui G.E. Pike și C.H. Seager

Modelul acestora ameliorează modelul Levine prin considerarea unei zone în spațiul intergranular, de grosime $t \ll r_1$, cu o distribuție de sarcină pozitivă N_g (goluri) spre care se vor migra electronii din interiorul granulei de ZnO.

Autorii presupun că golurile sunt create în avalanșă datorită ionizării sub efectul câmpului electric, în regiunea sărăcită în electroni.

Nelinearitatea este datorată recombinării golurilor cu electronii de la suprafața de separație dintre granule și spațiul intergranular. În relația de stabilire a legăturii dintre curentul de conducție și tensiunea de polarizare, Pike consideră variația nivelului Fermi cu această tensiune luând în considerare granulele adiacente de ZnO dintr-o parte și alta a spațiului intergranular [74].

Aplicarea unei tensiuni provoacă o lărgire considerabilă a zonei părăsite de sarcina din partea polarizată pozitiv și o restrângere a celei din partea polarizată negativ (granula de ZnO).

Modificarea densității de sarcină de la nivelul spațiului intergranular are drept efect coborârea barierei de potențial și trecerea ei mai ușoară de către electronii liberi.

În Figura 3.2 este prezentată esența acestui model.

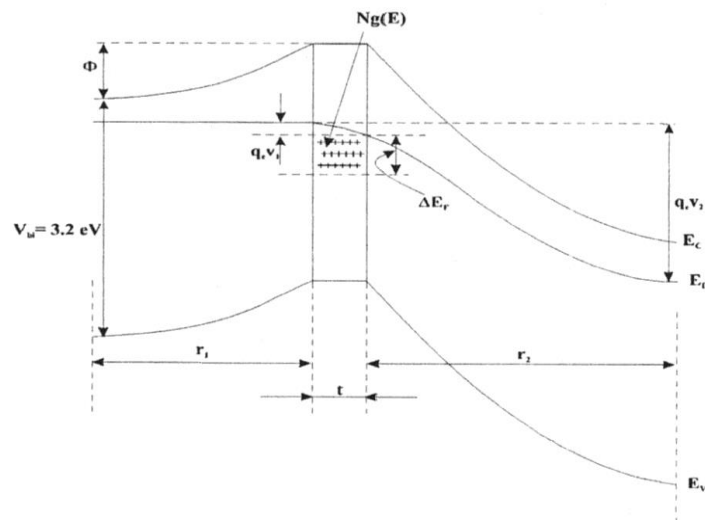


Fig. 3.2. Modelul teoretic al lui Pike

3.1.4. Modelul L.M. Levinson, H.R. Philip, G.D. Mahan

L.M. Levinson și colaboratorii lui au publicat multe lucrări în legătură cu varistoarele.

Modelul original propus de către aceștia pleacă de la diagrama benzilor de energie cu 2 bariere inverse, aplicând în această zonă legile conservării sarcinilor și ale curentului.

Conducția este privită ca fiind desfășurată în două etape:

- Dinspre granula din stânga către spațiul intergranular;
- Din spațiul intergranular spre granula din dreapta;

Autorii presupun, referitor la mecanismul conducției, că atunci când tensiunea este inferioară celei de prag, conducția este determinată prin efect termoelectronic, iar la depășirea acesteia, conducția este realizată prin efect tunel, care determină și nelinearitatea caracteristicii $I(U)$. Autorii mai sus menționați presupun pentru tensiuni în jurul celei de prag crearea de goluri prin ionizare electronică (datorită bombardamentului electronic ce se manifestă în avalanșă), goluri care neutralizează electronii de la suprafața de separație dintre granula de ZnO și spațiul intergranular.

Punctul slab al acestei presupunerii este că efectul tunel simplu nu explică nelinearitatea, curentul datorat acestui efect fiind de 20 de ori mai mic decât cel termoelectronic, recunoscut a fi responsabil cu conducția la tensiuni superioare celei de prag.

3.1.5. Modelul J. Bernasconi

Acesta face distincție între două componente ale sarcinii spațiale la nivelul granulei de ZnO, anume sarcinile spațiale donoare și cele acceptoare de electroni. Creșterea volumică a celor din urmă antrenează o diminuare a înălțimii barierei de potențial, deci implicit a curentului de scurgere în regim normal de funcționare permanentă. Nelinearitatea caracteristicii se explică prin mișcarea golurilor create prin ionizare, sub influența câmpului electric precum și neutralizarea lor în spațiul intergranular.

Teoria este deficitară în explicarea modului de apariție a golurilor.

De asemenea, expresia teoretică a înălțimii barierei de potențial tinde la zero pentru o tensiune infinită. În realitate, experimental, s-a dedus valoarea aceasta ca fiind în jurul a circa 3 V.

Teorii asemănătoare relative la modul de conducție al varistoarelor au fost formulate și de către P.R. Emtage, K. Eda, T.K. Gupta, R. Einzinger și alții. Caracteristica generală a tuturor teoriilor este că admit efectul termoelectronic ca responsabil de mecanismul conducției pentru tensiuni sub cea de prag. Pentru tensiuni superioare valorii de prag se avansează ipoteza conducției prin efect tunel.

3.1.6 Modelul O. Dorlanne

O abordare de calitate, care se apropie prin rezultatele experimentale de esența teoretică, a fost realizată de O. Dorlanne [16].

La ora actuală mecanismul conducției termoelectronice este cel mai bine verificat experimental. Conform acestei ipoteze, conducția prin efect tunel este nesemnificativă în raport cu cea termoelectronică [12].

Acest lucru este evidențiat și de caracteristicile $I(U)$ ridicate pentru temperaturi diferite.

Teoria sa se bazează pe modelul propus de J.D. Levine al dublei bariere inverse. În Figura 3.3. se prezintă diagrama energetică a zonei granulelor de ZnO și a spațiului intergranular.

Într-o primă fază Dorlanne determină dependența dintre înălțimea barierei de potențial Φ față de diferența de potențial aplicată V . După ce stabilește această dependență, sunt explicate și cuantificate, cu ajutorul legilor fizicii corpului solid, mecanismele transportului de sarcină, deci ale conducției. În Figura 3.4. prezentăm evoluția teoretică a înălțimii barierei de potențial Φ cu tensiunea aplicată, care reprezintă esența și scopul declarat al acestui model:

Conform teoriei lui O. Dorlanne, cantitatea totală de sarcină spațială din imediata vecinătate a suprafeței de separație dintre două granule (din stânga respectiv din dreapta) este, conform relației 3.1:

$$Q_e = Q_{estanga} + Q_{edreapta} = (2 \cdot n_D \cdot k \cdot T \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0)^{1/2} \cdot \left\{ \left[\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T} + e^{-\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T}} - 1 \right]^{1/2} + \left[\frac{q_e \cdot (\Phi + U)}{k \cdot T} + e^{-\frac{q_e (V_{bi} - (\Phi + U))}{k \cdot T}} - 1 \right]^{1/2} \right\} \quad (3.1)$$

Semnificația termenilor principali este următoarea:

- $\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T}$ reprezintă atomii donori ai granulei din stânga;
- $e^{-\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T}} - 1$ reprezintă electronii din stânga;
- $e^{-\frac{q_e (V_{bi} - (\Phi + U))}{k \cdot T}}$ reprezintă golurile din dreapta;
- -1 reprezintă electronii din dreapta;

Este de remarcat că dacă $(\Phi + U)$ devine egal cu V_{bi} , numărul de goluri, neglijabil până atunci, crește exponențial perturbând variația lui Q_e cu U .

Semnificația fiecărei mărimi din aceste relații este prezentată mai jos:

- $Q_{estanga}$, $Q_{edreapta}$ reprezintă sarcinile spațiale localizate în stânga respectiv în dreapta joncțiunii;
- q_e reprezintă sarcina elementară a electronului;
- ϵ_r , ϵ_0 sunt permitivitățile relativă a materialului varistor respectiv absolută a vidului;
- n_D este densitatea atomilor donori (egală în general cu cea a atomilor acceptori);
- k reprezintă constanta lui Boltzman;
- T este temperatura absolută (măsurată în grade Kelvin);
- V_{bi} este diferența de potențial corespunzătoare benzii interzise (egală cu 3,2 V pentru varistoarele pe bază de ZnO);
- Φ este înălțimea barierei de potențial, corespunzătoare unei tensiuni U aplicate pe joncțiune;

În această relație, prin neglijarea influenței purtătorilor minoritari, se regăsește expresia la care au ajuns și ceilalți autori [24]:

$$Q_e = (2 \cdot n_D \cdot k \cdot T \cdot \epsilon_r \cdot \epsilon_0)^{1/2} \cdot \left[\Phi^{1/2} + (\Phi + U)^{1/2} \right] \quad (3.2)$$

Determinarea înălțimii barierei de potențial Φ se va face utilizând relația de mai sus sau relația 3.1 și conduce la o relație de tipul:

$$\left[\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T} + e^{-\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T}} - 1 \right]^{1/2} + \left[\frac{q_e \cdot (\Phi + U)}{k \cdot T} + e^{-\frac{q_e \cdot (\Phi + U)}{k \cdot T}} - 1 \right]^{1/2} = 2 \cdot \left(\frac{q_e \cdot \Phi}{k \cdot T} - 1 \right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{U}{2 \cdot V_{bi}} \right) \quad (3.3)$$

Notațiile sunt cele anterioare.

În plus $\Phi_0 = 0,8 \text{ eV}$, ca o constantă de material pentru varistoarele ZnO.

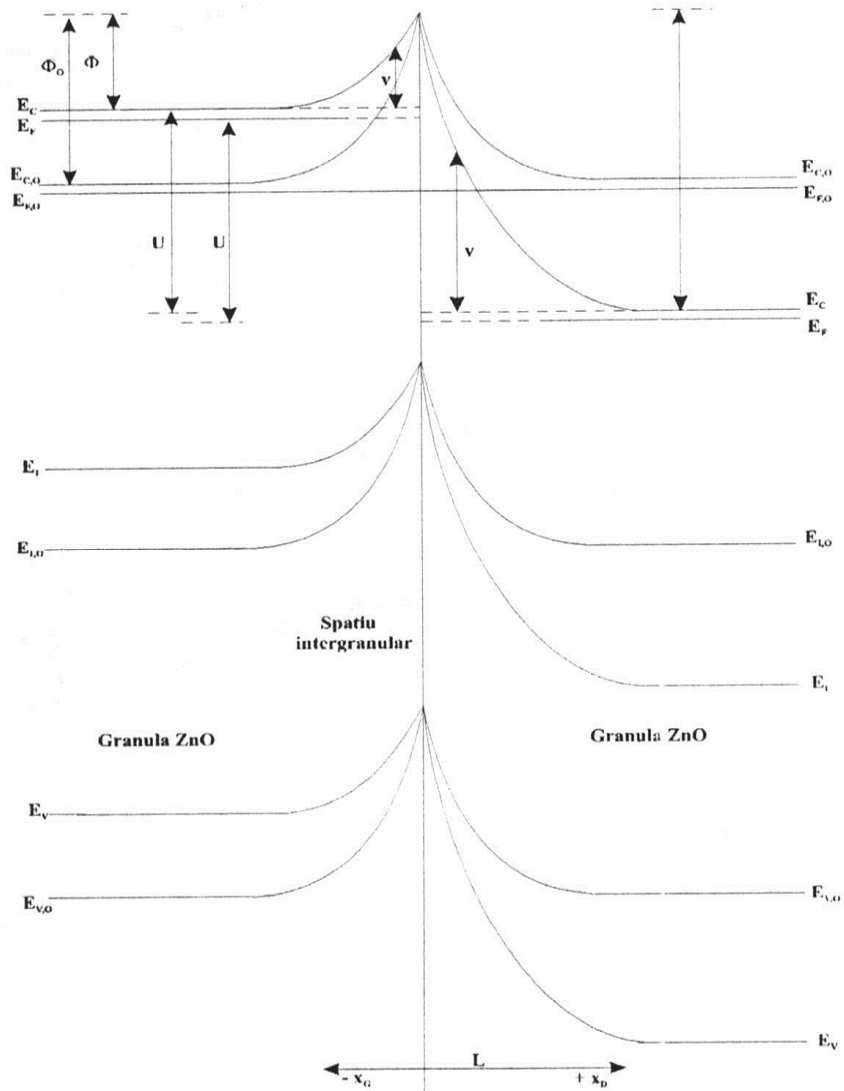


Fig. 3.3. Diagrama benzilor de energie

Relația (3.3) permite determinarea prin calcul numeric a înălțimii barierei de potențial în funcție de tensiunea aplicată, corespunzător graficului din Figura 3.4.

Din această reprezentare grafică se constată o scădere a înălțimii barierei de potențial, pronunțată pentru o tensiune de polarizare care depășește 2,7 V. Această cădere este determinată de apariția în număr mare a golurilor din granula de oxid din dreapta atunci când $\Phi + U = q_e \times V_{bi}$ (adică pentru o tensiune $U = 2,7$ V). Dacă nu ar fi considerate golurile, ar trebui ca Φ să crească pentru o tensiune $U > 3$ V, ceea ce ar fi în contradicție cu evoluția reală a caracteristicii $I(U)$.

Concluzionând, nelinearitatea puternică ce apare în jurul unei tensiuni de 3 V se explică prin apariția în număr mare a golurilor în partea dreaptă a ansamblului celor două granule de ZnO. Acestea, prin neutralizarea sarcinilor spațiale, produc o micșorare semnificativă a înălțimii barierei de potențial, determinând astfel un proces de ambalare în avalanșă și creștere rapidă și pronunțată a curentului.

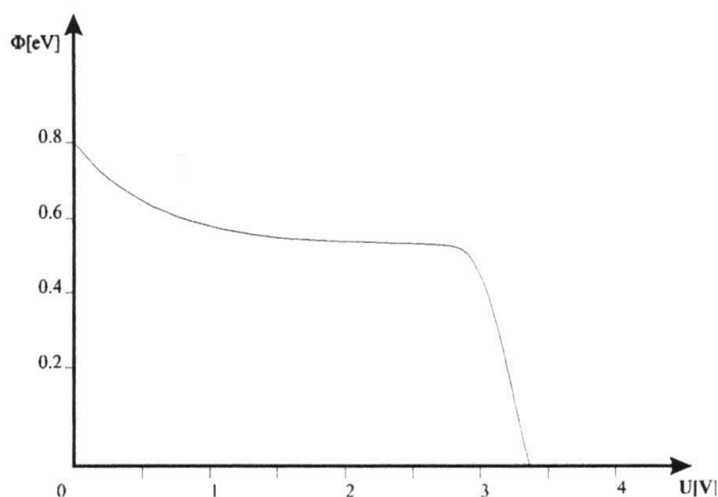


Fig. 3.4. Evoluția teoretică a înălțimii barierei de potențial (ϕ) cu tensiunea aplicată (U) unui spațiu intergranular

Așa cum am evidențiat anterior, nici unul dintre aceste modele nu explică complet fenomenele legate de conducția varistoarelor pe bază de ZnO, dar modelul lui O. Dorlanne realizează o aproximare foarte bună a realității.

3.2. Studiul degradării varistoarelor pe bază de oxizi metalici

Varistoarele supuse solicitărilor electrice intense suferă modificări ale proprietăților lor inițiale, care în anumite cazuri pot afecta substanțial capacitatea lor de a asigura protecția la supratensiuni [76].

Solicitările care pot produce degradarea sunt de diverse tipuri:

- Polarizarea în funcționare normală (la tensiunea nominală), care în cazul unor temperaturi ridicate ale mediului ambiant poate determina creșterea exagerată a curentului de scurgere prin varistor;
- Supratensiunile violente, de scurtă durată, dar de mare amplitudine, datorate descărcărilor atmosferice;

- Supratensiunile de lungă durată rezultate în urma manevrelor efectuate în instalația electrică;
- Descărcările parțiale din apropierea varistorului;
- Solicitățile electrice și chimice ale mediului înconjurător asupra varistorului.

Ca urmare a degradării se va constata o creștere a curentului de scurgere în funcționare normală și o scădere a tensiunii de prag.

În cazul solicitărilor unidirecționale (în curent continuu), caracteristicile $I(U)$ vor prezenta un caracter asimetric, o schimbare mai pronunțată observându-se pentru încercările cu tensiuni de polaritate inversă celor aplicate pentru degradare.

Supunerea la solicitări cu tensiuni alternative determină o degradare simetrică.

Aceste observații experimentale sugerează o deformare a barierei Schottky cu o scădere a înălțimii barierei de potențial provocată de o modificare a distribuției sarcinii spațiale la suprafața de separație [15].

Majoritatea modelelor referitoare la acest subiect explică la nivel microscopic fenomenul degradării varistorului printr-o deplasare a ionilor sub acțiunea solicitărilor câmpului electric aplicat.

Vom prezenta pe scurt principalele modele care tratează degradarea varistoarelor pe bază de ZnO [52].

3.2.1. Modelul K. Eda și colaboratorii

Aceștia au studiat degradarea varistoarelor supuse tensiunilor continue sau alternative, la diverse temperaturi ale mediului ambiant. Ridicarea caracteristicii $I(U)$ și determinarea proprietăților dielectrice le-a permis să evalueze această degradare. Măsurarea curentului de depolarizare, stimulat termic, a condus la stabilirea cantității de ioni care au difuzat spre spațiul intergranular.

Ionii care s-au deplasat sunt, conform observațiilor, cationii de Zn, Sb, Co, Mn și Cr, care migrează sub acțiunea câmpului electric. Ei vor fi neutralizați și perturbă echilibrul sarcinilor.

Ca urmare, bariera Schottky suferă o deformare, scăderea ei îmbunătățind conducția prin spațiul intergranular.

Concluziile care se desprind sunt:

1. Pentru solicitări unidirecționale (tensiune continuă):

- Modificarea $I(U)$ la o caracterizare cu tensiune inversă celei cu care a fost degradată, este provocată printr-o migrație a ionilor în regiunea intergranulară bogată în Bi_2O_3 , care deformează bariera Schottky polarizată direct;
- Modificarea $I(U)$ la tensiuni de același sens cu cea la care a fost degradată este consecința unei deplasări a ionilor în zona săracă în electroni, antrenând o deformare a barierei polarizate în sens invers.

2. Pentru solicitări alternative:

- Dubla barieră este deformată în ambele părți în mod simetric, prin deplasarea ionilor în cele două zone părăsite (sărace în electroni).

Autorii aduc de asemenea câteva precizări vizând modalitățile în care procesele de recoacere ameliorează stabilitatea varistorului. În timpul acestei operații, structura rețelei ionice se modifică, conductivitatea ionică (generată de ionii de O^{2-}), diminuându-se. În plus, ionii Zn^{2+} interstițiali difuzează către suprafața de separație intergranulară, unde se pot combina cu O^{2-} , ducând la scăderea concentrației lor și deci la scăderea conductivității spațiului intergranular. Acest fapt conduce la scăderea curentului prin varistor, care înseamnă de fapt îmbunătățirea stabilității termice a lui.

Mecanismul migrației de ioni de O^{2-} într-o structură formată din 3 granule de ZnO între care se află spațiul granular bogat în Bi_2O_3 este prezentat în Figura 3.5.

Migrația poate fi provocată pe două căi:

- Sub acțiunea gradientului de concentrație de-a lungul spațiului intergranular;
- Sub acțiunea câmpului electric aplicat heterocojuncțiunii din stânga asupra Bi_2O_3 , unde o parte din ionii de O^{2-} pot fi neutralizați, altă parte fixându-se pe suprafața din dreapta.

Acest mecanism prezintă în esență mecanismul pierderilor în O. În urma acestor acțiuni rezultă o scădere a înălțimii barierei de potențial Schottky și o deformare asimetrică a acesteia din urmă, dacă tensiunea aplicată este continuă, sau simetrică dacă tensiunea aplicată este alternativă [37].

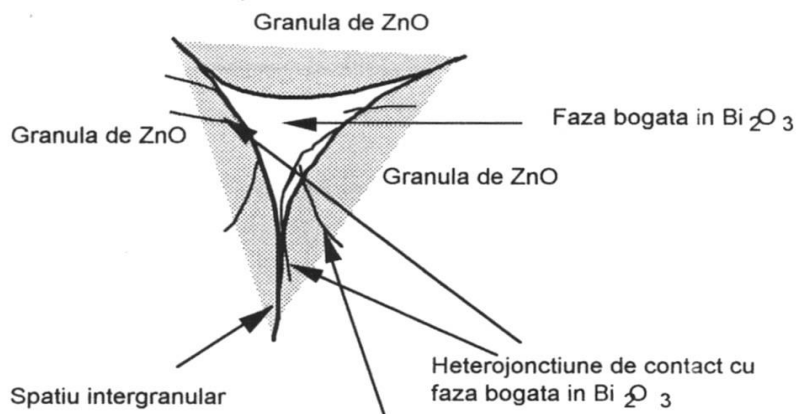


Fig. 3.5. Diagrama schematică a pierderilor în oxigen

Schematic, situația este prezentată în Figura 3.6:

Autorul explică faptul că bariera Schottky polarizată în sens direct va fi deformată mai ușor decât cea polarizată în sens invers, explicând asta prin pierderea de oxigen mai ușoară pentru joncțiunea polarizată în sens direct.

Verificarea experimentală a acestui model a fost făcută de A. Chang și W.D. Kingery, care au pus în evidență o diferență de concentrație a ionilor metalici (Al, Si, Ca, Ti, Fe, Co și Bi) între spațiile intergranulare în starea inițială, nedegradată, și cea finală, după degradare.

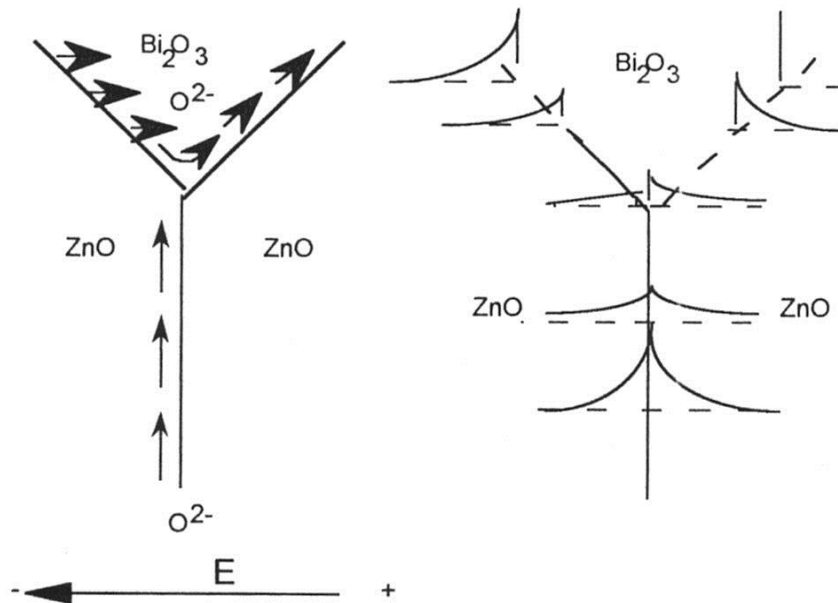


Fig. 3.6. Deformarea barierei Schottky datorată câmpului electric și barierele deformate asimetric conform situației anterioare

3.2.2. Modelul T.K. Gupta și colaboratorii

Autorii presupun că o răcire rapidă în ciclul de sinterizare poate provoca un gradient termic important în granulele de ZnO. Acesta determină defecte în rețeaua cristalină (ionii de Zn^{2+} se deplasează în poziții intermediare) și o distribuție neomogenă a ionilor.

Aplicarea unei tensiuni mari asupra eșantionului supus încercărilor provoacă difuzia ionilor Zn^{2+} în zona părăsită de electroni, către spațiul intergranular, unde neutralizează o parte din sarcinile negative care sunt generatoare ale barierei Schottky, rezultând o deformare a acesteia și o scădere a înălțimii barierei de potențial și creșterea curentului de conducție.

3.2.3. Modelul C.G. Shirley și W.M. Paulson

Aceștia analizează mecanismul degradării în urma unui impuls de mare amplitudine și mare energie, echivalentul unei lovituri de trăsnet.

Acest șoc produce o neomogenitate a materialului varistor, încălzirile locale excesive distrugând în parte unele din spațiile izolante intergranulare. Rezultă deci la nivel global o scădere a numărului de bariere de potențial, deci o scădere a tensiunii de prag și o creștere a curentului de conducție la o aceeași tensiune normală aplicată, însoțită de o creștere globală a temperaturii pastilei, ce poate determina starea de instabilitate termică.

Concluzionând, fenomenul de degradare al varistoarelor la nivel microscopic este evidențiat prin deformarea barierei de potențial, datorate migrării ionilor și modificării concentrației ionice de la suprafața de separație intergranulară, iar la nivel macroscopic prin modificarea în sens nedorit a caracteristicilor electrice.

În esență:

- Creșterea curentului de scurgere ca urmare a îmbătrânirii varistorului are drept consecință creșterea puterii disipate prin efect Joule.
- Creșterea curentului de scurgere asociată cu diminuarea tensiunii de prag și a coeficientului de nelinearitate α sunt alte simptome ale îmbătrânirii;
- Stabilirea unor canale conductoare prin interiorul varistorului sau pe suprafața exterioară, care sunt generate de un grad înalt de neomogenitate în material, este o altă consecință a îmbătrânirii;
- Apariția descărcărilor parțiale în interiorul varistorului sau între suprafața laterală izolantă protectoare și masa sinterizată a varistorului poate fi asimilată ca un efect direct al îmbătrânirii.

În funcție de fenomenele de degradare care se manifestă, se pot distinge două categorii de degradare [60]:

- *Degradarea reversibilă*, atunci când eșantioanele supuse degradării își recapătă proprietățile inițiale după un anumit timp de repaus, timp ce poate fi redus prin aplicarea unui tratament termic. Acest tip de degradare este atribuit deplasării ionilor dinspre interiorul granulelor spre spațiul intergranular;
- *Degradarea ireversibilă*, atunci când eșantionul este parțial sau total distrus. Dacă șocul de tensiune care a produs degradarea este de lungă durată, și, în general, de mică amplitudine, mecanismul constă în crearea unui canal conductor prin varistor, datorat neomogenității pulberii din care a fost fabricat varistorul. Dacă șocul este de scurtă durată și mare amplitudine, este posibilă fisurarea eșantionului datorită creșterii bruște a temperaturii și imposibilității de cedare a ei în timp util mediului ambiant.

Degradarea varistoarelor este un fenomen natural, care poate fi totuși limitat, dar nu eliminat.

3.2.4 Distrugerea

Distrugerea unui varistor se poate manifesta în primul rând prin:

- **Străpungere punctiformă**
Dacă un anume curent, de ordinul amperilor sau zecimilor de amperi, altfel inofensiv, parcurge varistorul în regim de serviciu permanent timp de câteva ore, poate conduce la stabilirea prin varistor a unui canal preferențial de trecere a curentului, de rezistență mică (sub 1 k Ω). În urma apariției acestui canal au loc și fenomene de topire locală a materialului varistor, care conduc în final la apariția unui orificiu cu diametrul mai mic de 1mm. Practic, asistăm la topirea stratului intergranular, care are punct de topire mai mic decât ZnO. Ca urmare, efectul varistor încetează. Acest fenomen este favorizat de neomogenitatea materialului varistor, adică de existența în material a unor zone cu rezistivitate electrică mult mai scăzută decât altele, zone prin care se va scurge întreg curentul, ducând la topirea de care am vorbit mai înainte.
- **Străpungere totală**
Este produsă de trecerea prin varistor a unor curenți extrem de mari, chiar pe o durată de timp extrem de scurtă, așa cum se întâmplă în cazul trecerii undelor de supratensiune (supracurent).

La fel ca în cazul scurtcircuitelor, apar forțe electromagnetice extrem de mari în interiorul materialului, favorizate de neuniformitatea acestuia, dar, în primul rând apar încălziri excesive ale materialului, datorită curentului extrem de mare. Și încălzirile excesive sunt favorizate de neuniformitatea materialului. Ca urmare, varistorul este topit total sau în mare parte, în unele situații ajungându-se la vaporizare și explozie. Din această cauză, descărcătoarele de medie și înaltă tensiune, executate în variantă capsulată, sunt prevăzute cu supape sau membrane distructibile, în scopul de a evita, într-o asemenea situație, explozia echipamentului.

- **Conturnare**

Fenomenul de conturnare constă în apariția unui curent electric pe suprafața laterală a varistorului, urmărind profilul acesteia. Conturnarea este favorizată de gradul de poluare a suprafeței laterale (impurități, praf, apă) sau de imperfecțiunile izolației din rășină epoxidică. Conturnarea se produce de regulă la tensiuni mari, la apariția unui impuls, și duce la topiri locale sau totale. Neomogenitatea sau lipsa izolației pot favoriza acest fenomen [89].

Oricare din aceste forme de distrugere sunt ireversibile. Varistorul care a suferit asemenea constrângeri trebuie înlocuit din echipament pentru a evita eventualele scurtcircuite cauzate de rezistența mică a varistorului chiar numai sub acțiunea tensiunii nominale a rețelei, sau, în cel mai rău caz, incendii și accidente.

Studiul îmbătrânirii acestor materiale ceramice este absolut necesar, în ipoteza utilizării acestor materiale în electronică, integrate în dispozitive complexe. De aceea, definirea indicatorilor de calitate, îmbătrânire sau fiabilitate a materialului, este deosebit de importantă pentru producătorii de asemenea ceramici. Este încă una din zonele unde se remarcă interdisciplinaritatea cercetărilor, elementele de fizica materialelor și inginerie electrică fiind definitorii pentru caracterizarea completă a materialelor semiconductoare pe bază de amestecuri de oxizi metalici.

3.3. Proprietățile fizico-chimice ale amestecurilor de oxizi metalici

Materialele semiconductoare pe bază de amestecuri de oxizi metalici, din care sunt realizate varistoarele studiate, au în compoziția lor, în primul rând, ZnO, în proporție de peste 90% din masa amestecului. Compoziția chimică completă a acestor materiale va fi detaliată în capitolele următoare [66].

Restul de cca. 10 % din masa materialului îl reprezintă ceilalți oxizi aditivi, anume Bi₂O₃, Sb₂O₃, MnO₂, Cr₂O₃, Co₃O₄ etc. Prin urmare, considerăm util și studiul particularităților acestor oxizi, mai ales în situația în care sunt utilizați ca dopanți. În general, legăturile dintre metale și oxigen sunt legături de natură predominant ionică. Principalele proprietăți fizico-chimice ale acestor oxizi sunt rezumate în Tabelul 3.1.

Oxidul de zinc, în stare de puritate de peste 99 %, având o stoechiometrie perfectă, poate fi considerat un semiconductor, având lărgimea benzii interzise de 3,2 eV. Prin urmare, la temperatura ambiantă, rezistivitatea acestuia este ridicată, fiind de cca. 10¹² Ωcm. Această stare este, de obicei, foarte rară. În general, putem vorbi de un exces de zinc, sub forma unor cationi plasați în spațiile interstițiale ale cristalului. În consecință, conductivitatea electrică a ansamblului crește substanțial. Mai mult chiar, prin adăugarea altor oxizi, în situația elaborării amestecului de oxizi într-o atmosferă oxidantă (în aer), poate apărea doparea cristalului de ZnO cu metale care vor substitui zincul sau se vor plasa în spațiile interstițiale.

Aditivii utilizați îi vor oferi materialului pe bază de ZnO un caracter semiconductor de tip „n”.

Este important ca, aditivii utilizați să poată difuza în cristalul de ZnO, adică acesta să poată forma soluții solide cu ceilalți oxizi aditivi, deci, dimensiunile (razele) cationilor aditivi să fie comparabile cu cea a Zn^{2+} . Razele Bi^{3+} sau Sb^{3+} nu îndeplinesc această condiție, fiind sensibil mai mari. De aceea, acești dopanți, după cum am mai arătat, se vor localiza în spațiul intercristalin [33].

PROPRIETĂȚI	ZnO	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	MnO ₂	Co ₃ O ₄	NiO	SnO ₂	Sb ₂ O ₃	Bi ₂ O ₃
Densitate [g/cm ³]	5,7	4,24	5,21	5,18	5,68	7,45	6,95	5,2	8,9
Temperatură de topire [°C]	1975	1855	2435	1785	1805	1975	1625	655	817
Structură cristalină	hexagonală	tetragonală	hexagonală	cubică	cubică	cubică	tetragonală	cubică	monoclinică
Parametrii cristal [Å]	a = 3,24 c = 5,20	a = 4,59 c = 2,95	a = 4,96 c = 3,66	a = 4,44	a = 4,25	a = 4,17	a = 4,73 c = 3,18	a = 11,15	a = 5,83 b = 8,14 c = 7,48 β = 67,07°
Raza cationului [Å]	0,74	0,68	0,52	0,8	0,72	0,69	0,71	0,9	0,98
Configurația periferică a ionului metalic	3d ¹⁰ 4s ²	3d ² 4s ²	3d ⁵ 4s ¹	3d ⁵ 4s ²	3d ⁷ 4s ²	3d ⁸ 4s ²	5s ² 5p ²	5s ² 5p ³	6s ² 5p ³
Tipul de conductivitate	n	n	p	p	p	p	n	p	p
Permitivitatea dielectrică relativă	8,5	100	9	14	13	5..10	24	10	35

Tab. 3.1. Proprietățile fizico-chimice ale oxizilor metalici din compoziția varistoarelor

În urma experimentelor s-a dovedit că, într-adevăr, având razele cationilor comparabile, sistemele binare ZnO – Co₃O₄, ZnO – MnO₂ sau ZnO – NiO formează soluții solide omogene, la temperaturi de cca. 1000 °C, mai ales dacă concentrațiile molare sunt comparabile.

Pe de altă parte, oxidul de bismut joacă un rol esențial în formarea structurii materialului varistor, deoarece, la temperaturi peste 815

La răcirea amestecului, datorită razei ionice mult mai mari, acest oxid se va localiza în stratul intergranular, formând o pătură izolantă. Rolul acestui strat este esențial pentru proprietățile electrice ale varistorului.

Dacă temperatura de sinterizare depășește 1300 °C, analizele chimice au demonstrat că cea mai mare parte a Bi₂O₃ dispăre prin evaporare din masa materialului varistor.

Practic, acest strat intergranular de oxid de bismut asigură o puternică densitate de sarcină negativă în zona joncțiunilor intergranulare, realizând, fizic, dubla barieră care explică efectul de varistor.

Evident, concentrația aditivilor dopanți precum și tehnologia de fabricație aleasă sunt hotărâtoare pentru obținerea unor materiale ceramice semiconductoare de calitate superioară.

Structura chimică, influența fiecărui aditiv asupra proprietăților ansamblului, precum și etapele procesului de fabricație, vor fi descrise în capitolul următor.

O altă mărime importantă pentru producătorii de varistoare este impedanța varistoarelor, deoarece este parametrul care definește domeniul de aplicație al lor.

Determinarea impedanței varistoarelor în funcție de frecvență și alți parametrii specifici este o procedură specifică extrem de utilă în evaluarea performanțelor materialelor varistoare.

Varistoarele pe bază de amestecuri de oxizi metalici sunt folosite, în primul rând, pentru a asigura protecția împotriva supratensiunilor tranzitorii de tip lovitură de trăznet-impuls de tensiune. Măsurarea în curent continuu este o metodă foarte eficientă pentru ridicarea și studiul caracteristicii curent-tensiune a varistoarelor, dar nu este întotdeauna suficientă pentru o bună cunoaștere a proprietăților varistorului. Numai răspunsul varistorului la aplicarea unor semnale de frecvență variabilă, va conduce la o mai bună cunoaștere a caracteristicilor lui, în scopul identificării unor alte proprietăți ale acestuia. În literatura de specialitate metoda este cunoscută sub denumirea de spectroscopia impedanței. Prin acest termen se înțelege de fapt măsurarea, analiza și reprezentarea în planul complex a mărimilor complexe ($\underline{\varepsilon}, \underline{Z}, \underline{Y}$). Simplitatea măsurării, cel puțin în anumite domenii de frecvență, dar mai ales rezultatele ce se pot obține în urma analizei, recomandă această metodă pentru caracterizarea materialului varistor [93].

După o scurtă trecere în vedere a modelului matematic avut la bază în realizarea măsurătorilor, se vor exemplifica datele specifice varistoarelor studiate.

3.3.1. Impedanța complexă a varistoarelor

Pentru a facilita studiul, varistorul va fi privit ca un sistem liniar. În sprijinul acestei afirmații vine argumentul valorii tensiunii la care se va face studiul. Oricum, se presupune că, în regim permanent, varistorul nu va trece de tensiunea de prag și nu va intra în zona neliniară a caracteristicii curent-tensiune. Tensiunea aplicată va fi de $U = 10$ V, valoare efectivă, varistorul comportându-se liniar, fiind în zona I (ohmică), a caracteristicii [99].

Cum la aceste tensiuni varistorul se comportă ca un material izolant, este justificată asocierea lui acestui grup de materiale și, în consecință, utilizarea modelelor și metodelor specifice, pentru o bună caracterizare a acestora.

Dacă se consideră tensiunea momentană u aplicată la bornele varistorului, prin acesta se va stabili curentul i. Folosind notațiile trigonometrice sau fazoriale:

$$\begin{aligned} u &= U_m \sin(\omega t - \varphi); & \text{sau} & & \underline{U}(\omega) &= U_m e^{i(\omega t - \varphi)} & (3.4) \\ i &= I_m \sin(\omega t); & \text{sau} & & \underline{I}(\omega) &= I_m e^{i\omega t} \end{aligned}$$

unde:

- U_m ; I_m - valorile de vârf ale tensiunii și curentului;
- φ - defazajul dintre tensiune și curent;
- $\omega = 2\pi f$ - pulsația tensiunii;
- f - frecvența tensiunii de alimentare;

Impedanța complexă $\underline{Z}(\omega)$ este definită ca inversul funcției de transfer a varistorului, văzut ca sistem. Acestuia i se aplică curentul $\underline{I}(\omega)$, care determină, la bornele varistorului, o cădere de tensiune $U(\omega)$.

Pentru impedanța complexă vom avea expresia :

$$\underline{Z}(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = \frac{U_m}{I_m} \cdot e^{-j\varphi} = |\underline{Z}(\omega)| \cdot (\cos \varphi - j \sin \varphi) = Z'(\omega) - j \cdot Z''(\omega) \quad (3.5)$$

unde:

- $Z'(\omega)$ - partea reală a impedanței complexe, care reprezintă o măsură a posibilității de disipare de energie (poate fi privită ca o rezistență);

- $Z''(\omega)$ - partea imaginară a impedanței complexe, care reprezintă o măsură a posibilității de acumulare de energie (poate fi asimilată cu un condensator, semnul - evidențiind acest lucru);

În consecință, **Impedanța Z** este definită ca modulul impedanței complexe, sau raportul valorilor efective ale lui U și I, conform relației de mai jos:

$$Z = |Z(\omega)| = \frac{U}{I} \quad (3.6)$$

Reprezentarea impedanței complexe se poate face în două moduri :

- Reprezentarea utilizând diagrame Nyquist sau D'Argand, adică $[Z''(\omega)] - [Z'(\omega)]$;
- Reprezentarea utilizând diagrame Bode (modul și fază în funcție de frecvență): $\|Z\| - [f]$ și $\varphi = \arg(Z) - [f]$.

În exemplele următoare se va prefera prima reprezentare, utilizată mai mult de către fizicieni, a doua fiind preferată de către automatiști.

Schema electrică echivalentă, după care se modelează varistorul, considerând microstructura anterioară (realizată din granule de ZnO separate prin spații intergranulare izolante) este prezentată în Figura 3.7.

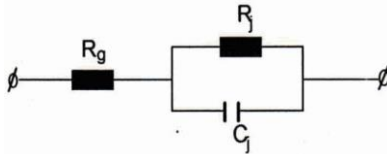


Fig. 3.7: Schema echivalentă a unui varistor elementar

unde:

- R_g - este rezistența electrică a granulelor de ZnO. Poate fi privită ca o rezistență metalică, liniară, care nu-și modifică valoarea cu tensiunea aplicată. Valoarea ei este neglijabilă în raport cu valoarea rezistenței spațiului intergranular;
- R_j - Rezistența spațiului intergranular;
- C_j - Capacitatea spațiului intergranular.

R_j, C_j - modelează, de fapt înălțimea barierei de potențial, respectiv lățimea ei ;

Așa cum am mai subliniat anterior, în regimul normal de funcționare, varistorul este supus unei tensiuni joase, comportarea sa fiind dată numai de substanța izolantă din spațiul intergranular, R_g putând fi neglijată, simplificând schema echivalentă la un montaj R_j, C_j , reprezentarea în schema echivalentă putând fi făcută în serie sau în paralel, în funcție de cerințele de modelare impuse de schema de măsurare folosită sau domeniul de măsurare. De asemenea, este esențială dependența valorii elementelor schemei de frecvența semnalului aplicat.

Degradarea varistorului este evidențiată (și diagnosticată) prin creșterea curentului de fugă în zona tensiunilor joase (sub cea de prag). Pentru aceste

tensiuni, valoarea rezistenței granulelor de ZnO, R_g , este mult mai mică și se poate neglija în raport cu impedanța ($R_j \parallel C_j$) a spațiului intergranular [86].

Așa cum am mai arătat în pa, schema poate fi completată și cu o inductivitate L , în serie cu R_g . Caracterul inductiv se manifestă printr-o întârziere a curentului față de tensiunea pe care o observăm în situația unui șoc de curent de mare amplitudine.

Concluzionând, starea varistorului poate fi determinată la tensiuni joase, sub cea de prag, esențială pentru caracterizarea ei fiind schema pentru frecvențele medii. Aceasta este și cea mai completă. Sintetic, în Figura 3.8, se prezintă schema echivalentă a varistorului pentru diverse frecvențe.

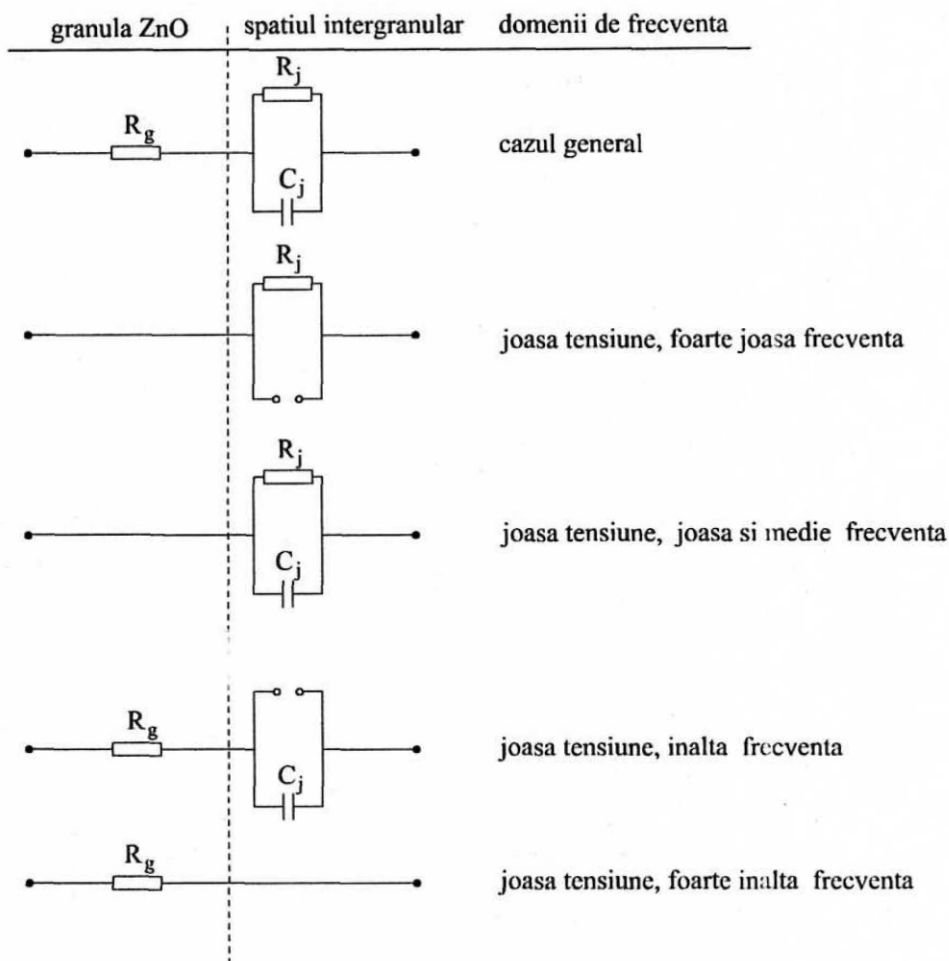


Fig.3.8: Schema echivalentă a varistorului pentru diverse frecvențe

Alături de impedanța complexă, și alte mărimi ajută la o mai bună modelare a acestor tipuri de materiale, legătura dintre ele fiind dată prin relațiile următoare:

$$\underline{\epsilon} = \epsilon' - j\epsilon'' \quad \underline{Y} = Y' + jY'' \quad \underline{Z} = Z' - jZ'' \quad (3.7)$$

unde:

- ϵ – este permitivitatea complexă;
- \underline{Y} - admitanța complexă;
- \underline{Z} - impedanța complexă;

Referitor la permitivitatea complexă, trebuie lămurite anumite aspecte teoretice:

3.3.2. Polarizarea dielectrică

În condițiile în care efectuăm măsurătorile, varistorul poate fi considerat un material dielectric. Într-un dielectric, foarte puține sarcini se pot deplasa liber, curentul de conducție fiind foarte redus. Aplicarea unui câmp electric conduce la deplasarea purtătorilor de sarcină pozitivă și negativă și conduce la apariția unor dipoli electrici. Acești dipoli electrici care apar prin diverse mecanisme de polarizare (electronică, atomică, prin orientare dipolară sau interfacială) permit definirea unor mărimi electrice caracteristice pentru materialele dielectrice (impedanța complexă Z , permitivitatea complexă E) [26].

- **Polarizarea electronică sau optică:** din punct de vedere electric, materia este constituită din nuclee atomice (cu sarcina pozitivă) înconjurate de un nor electronic de sarcină negativă. Când un câmp electric constant E este aplicat, norul electronic se deplasează în raport cu nucleul, creându-se un moment dipolar indus de câmpul electric aplicat. Acest tip de polarizare, numită electronică, se stabilește într-un timp foarte scurt și se manifestă pentru frecvențe optice de ordinul 10^{15} Hz.
- **Polarizarea atomică:** în cazul moleculelor constituite din diverși atomi, electronii care participă la legăturile covalente se deplasează către atomii cei mai electronegativi. Aceștia preiau astfel sarcina de sens contrar dând naștere la un moment dipolar indus. Această polarizare, denumită atomică, este observabilă în domeniul frecvențelor 10^{12} Hz.
- **Polarizarea prin orientare dipolară sau Debye:** cu toate că, la nivel macroscopic rezultanta momentelor dipolare este nulă, moleculele polare posedă un moment dipolar permanent, independent de existența unui câmp exterior. În absența unui astfel de câmp, momentele dipolare sunt orientate după direcții aleatorii, și schimbă în permanență direcția în funcție de agitația termică. Sub efectul unui câmp electric aplicat, moleculele tind să se alinieze după direcția acestuia, rezultând o polarizare numită prin orientare dipolară sau Debye, care se manifestă pentru frecvențe de ordinul 10^6 Hz.
- **Polarizarea interfacială;** aceasta rezultă din acumularea locală de sarcini la suprafața dintre două medii; dacă materialul posedă purtători liberi de sarcină, aceștia migrează sub efectul câmpului electric aplicat și au tendința de a se concentra în jurul impurităților din material. Este și cazul varistoarelor unde sarcinile se acumulează în spațiile intergranulare. Această polarizare se mai numește și de suprafață și se manifestă mai ales în domeniul frecvențelor joase, timpii de atingere a echilibrului fiind cei mai lungi.

Relaxația dielectrică

Contribuția fiecărui mecanism de polarizare amintit mai sus este funcție de frecvența tensiunilor care se aplică materialului.

Răspunsul eșantionului la tensiunea aplicată nu este instantaneu, starea de polarizare tinde asimptotic spre un echilibru care se atinge după un anumit timp, care corespunde valorii maxime a polarizării. Oricare ar fi mecanismul de polarizare considerat, fenomenul relaxației dielectrice poate fi caracterizat printr-un timp caracteristic τ , numit timp de relaxație dielectrică. Dacă timpul de aplicare al câmpului electric este suficient de lung pentru ca toate tipurile de polarizare să se manifeste, polarizația electrică P va tinde spre valoarea maximă, notată cu P_0 , ceea ce reprezintă polarizarea după un timp teoretic infinit (polarizare staționară) după o relație de forma [26]:

$$P = P_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.8)$$

Dacă polarizarea este măsurată imediat după aplicarea unui câmp electric se va manifesta numai polarizarea electronică și atomică. Această întârziere a stabilirii echilibrului pentru polarizările dipolare și de suprafață, ce se manifestă la aplicarea sau întreruperea câmpului electric definește noțiunea de relaxație a materialului dielectric. Relaxația este caracterizată de timpul de relaxație τ ce poate fi privit ca un timp de relaxație macroscopic, sau ca o constantă de timp pentru sistemele omogene.

Pentru sistemele neomogene, cum este și cazul varistoarelor, se vor studia proprietățile lor cu ajutorul timpului mediu de relaxație τ_m și a funcției de distribuție a timpilor de relaxație $f(s)$ conform modelelor cel mai adecvate, utilizate în literatura de specialitate [51].

Pierderile dielectrice

În procesul polarizării, la nivelul varistorului se manifestă pierderi de energie numite pierderi dielectrice. Pe de altă parte, datorită curentului de conducție ce străbate varistorul, apar și pierderi de energie datorate conducției. În regim sinusoidal, permitivitatea dielectrică devine o mărime complexă care depinde de frecvența tensiunii aplicate:

$$\underline{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega) \quad (3.9)$$

unde :

- $\omega = 2\pi f$ - este pulsația;
- ε - este permitivitatea complexă;
- ε' - este partea reală a permitivității complexe;
- ε'' - este partea imaginară a permitivității complexe;

Disiparea de energie este apreciată prin unghiul de pierderi dielectrice, definit prin tangenta sa ca raport între cei 2 termeni ai permitivității complexe:

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \quad (4.0)$$

Aceasta este o primă definiție a mărimilor care apar în studiul impedanței complexe a varistoarelor.

3.4. Concluzii

Stabilirea mecanismului conducției, degradării și distrugerii varistoarelor este esențială, din punctul de vedere al fizicii materialelor, care oferă elementele directe, dar și al ingineriei chimice (producătorul de semiconductori) și ingineriei electrice (utilizatorul de semiconductori).

Majoritatea studiilor au arătat că proprietățile non-ohmice (neliniare) ale materialelor ceramice semiconductoare pe bază de amestecuri de oxizi metalici (în principal ZnO aditivat cu oxizi de Bi, Co, Mn, Sb, Cr) sunt datorate dublei bariere de potențial care se formează la suprafața joncțiunii dintre granulele de oxid majoritar și stratul intergranular.

În structura varistoarelor industriale, numai o mică parte din cristalele constituente este înconjurată printr-un strat inter-granular eterogen. În general predomină contactul direct între două cristale de ZnO. Prin urmare, structurile chimice generate de către aditivi, pe parcursul sinterizării, sunt vizibile numai pentru o parte redusă dintre cristalele materialului.

În realitate, caracteristicile neliniare ale materialului finit, nu depind în mare măsură de conductivitatea electrică și compoziția chimică a stratului intergranular, așa cum ar fi de așteptat. Practic, putem afirma (și demonstra) că, în ciuda modelelor care încearcă să postuleze performanțele stratului intergranular ca fiind esențiale pentru comportamentul varistorului, rolul celorlalți dopanți (aditivi) este esențial. De exemplu, vom demonstra că, neliniaritatea caracteristicii curent-tensiune a unui varistor având o mare concentrație de Bi_2O_3 izolat, localizat în stratul intergranular, este asemănătoare cu neliniaritatea unui varistor similar, având alți oxizi metalici, cu o rezistivitate electrică mai redusă.

Efectul de neliniaritate al caracteristicii curent-tensiune poate fi obținut prin adăugarea unui singur dopant care poate difuza în structura cristalină, nu în stratul intergranular (de exemplu Co_2O_3).

Grosimea stratului intergranular nu influențează favorabil nici tensiunea de deschidere a varistoarelor, nici dimensiunea barierei de potențial inter-granulare. Mai mult chiar, creșterea acesteia (prin creșterea concentrației de aditiv specific) diminuează semnificativ valorile obținute la concentrații reduse.

Dintre toate modelele care încearcă să explice efectul de varistor, modelul lui O. Dorlance este cel mai apropiat de realitate. Străpungerea dielectrică a unei joncțiuni intergranulare (în urma aplicării unor șocuri de tensiune) ar conduce la distrugerea simetriei caracteristicii curent-tensiune în funcție de polaritate, lucru care nu se întâmplă în realitate. În consecință, este mult mai probabilă existența unei duble bariere de potențial, simetrică, la nivelul joncțiunii intergranulare. Așa cum am mai afirmat anterior, modelul O. Dorlance exagerează, totuși, rolul stratului intergranular din oxizi aditivi.

Caracteristica curent-tensiune este sensibilă și la concentrația oxigenului (inclusiv atmosferic), care este determinantă pentru toate proprietățile electrice ale materialului.

Proprietățile fizice ale materialelor varistoare sunt definitorii pentru stabilirea domeniului de aplicație al acestora, impedanța complexă determinând dacă acel varistor poate fi utilizat la frecvență industrială de 50 Hz sau în domeniul electronicii, la frecvențe de kHz, MHz sau chiar GHz.

În studiul impedanței complexe a varistoarelor, în scopul unei posibile utilizări a lor ca filtre, se utilizează anumite modele teoretice, în primul rând pentru evaluarea relaxației dielectrice.

3.5. Contribuții personale

Dintre contribuțiile originale cele mai importante, aferente acestui capitol, amintim:

- sinteza bibliografică a principalelor modele fizice care încearcă să explice conductivitatea materialelor semiconductoare pe bază de oxizi metalici;
- descrierea succintă a principalelor modele fizice care încearcă să explice degradarea și distrugerea acestor materiale;
- analiza critică a modelelor fizice prezentate;
- abordarea interdisciplinară (fizica materialelor – inginerie chimică – inginerie electrică) a problemelor legate de structura materialelor varistoare, majoritatea studiilor din acest domeniu fiind predominant unidisciplinare.
- emiterea unor concluzii importante privind reducerea importanței stratului intergranular în evaluarea performanțelor electrice. Aceste concluzii vor fi susținute de rezultate experimentale, descrise în capitolele următoare;
- stabilirea orientării capitolelor viitoare în direcția studiului influenței diferiților dopanți asupra performanțelor varistoarelor.

4. TEHNOLOGIA DE FABRICAȚIE ȘI ÎNCERCĂRILE SPECIFICE VARISTOARELOR PE BAZĂ DE OXIZI METALICI

Fiecare fabricant de varistoare dispune de propria sa „rețetă” de fabricație a varistoarelor, pornind de la compoziția chimică inițială și terminând cu operațiile procesului tehnologic de fabricație. Numai metodele de testare a calității materialului finit sunt standardizate, punând la dispoziția utilizatorului un set de mărimi bine determinate, prin proceduri normate.

4.1. Compoziția chimică finală a varistoarelor pe bază de oxizi metalici

Așa cum indică și denumirea lor, varistoarele au în componența lor în cea mai mare parte ZnO, la care se adaugă un număr de oxizi aditivi, fiecare având un anumit rol.

Cea mai simplă compoziție chimică a unui material varistor a fost pusă la punct de către M. Matsuoka, încă din 1968. Fiind de o simplitate remarcabilă, dar caracterizând un material de foarte bună calitate, ea este citată în continuare ca un punct de referință pentru orice altă tehnologie de fabricație. Este bazată pe un set de 5 oxizi aditivi, anume Bi_2O_3 , MnO_2 , Co_3O_4 , Cr_2O_3 și Sb_2O_3 . Această compoziție finală a fost îmbunătățită de-a lungul anilor de către numeroși cercetători. Cercetătorii de la Laboratorul „Génie Electrique” (din 2006 având denumirea Laplace) al Universității PAUL SABATIER din Toulouse au perfecționat această compoziție, tehnologia de fabricație fiind pusă la dispoziție mai multor producători (din Franța, Slovenia, Iran, Brazilia, China și Vietnam). Prin această tehnologie de fabricație, relativ simplă, se pot produce varistoare de uz general, pentru aplicații civile, mai ales în domeniul energetic, mai puțin în zona electronicii, telecomunicațiilor sau aplicațiilor militare [33].

Compoziția chimică aproximativă a unui varistor de tip nou, original, dezvoltat de către autoarea în cadrul L.G.E. – Laplace Toulouse, cu 5 oxizi aditivi, după terminarea tuturor operațiilor de fabricație este dată în Tab. 4.1, împreună cu proprietățile fizico-chimice ale fiecărui constituent major.



Tab. 4.1: Compoziția chimică finală a unui varistor și proprietățile fizico-chimice ale fiecărui constituent (5 oxizi aditivi)

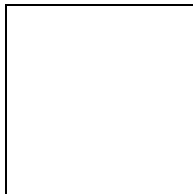
Ea este diferită de cea inițială datorită volatilizației în timpul procesului tehnologic. Cifrele sunt informative [19].

În cadrul L.G.E. Toulouse, autoarea a realizat și varistoare având doar doi oxizi aditivi, specifice pentru aplicațiile din electronică și telecomunicații, sau pentru

domeniul de joasă tensiune, având, evident, compoziția chimică finală diferită. Aceasta este prezentată în Tab. 4.2. [30].

Această compoziție este dată cu titlu informativ, existând variante practic nelimitate de astfel de compoziții și „rețete” de fabricație, în funcție de domeniul de aplicație și cerințele beneficiarului.

După cum s-a constatat anterior, componenta principală a varistoarelor este oxidul de zinc (ZnO). Acesta se prezintă sub formă de pulbere cristalizată, de culoare albă, puritatea lui ajungând până la 99%. Impuritățile cele mai importante sunt sulfatii (0,01 %), arseniul (0,005 %), plumbul (0,005 %), azotul (0,001 %), clorul (0,001 %), calciul (0,001 %). Aceste impurități „naturale” nu prezintă nici o importanță în procesul tehnologic. Mai mult, este de dorit ca aceste impurități să fie eliminate, pentru a obține un material calitativ superior.



Tab. 4.2: Compoziția chimică finală a unui varistor și proprietățile fizico-chimice ale fiecărui constituent (2 oxizi aditivi)

Pentru exemplificare, toate referirile se vor face la procedeul practicat și utilizat de către autoare, în timpul stagiului efectuat în 2006 la Laboratorul "Génie Electrique" – LAPLACE al Universității PAUL SABATIER din Toulouse. Scopul întregului demers a fost stabilirea unei noi tehnologii de fabricație și producerea unei serii de varistoare, utilizate pentru experimentele ulterioare. Aceasta este „rețeta de referință” ca și rezultat final [28].

Cerințele pe care trebuie să le asigure varistoarele, indiferent de domeniul lor de aplicație, sunt:

- Tensiune de prag suficient de ridicată pentru un răspuns excelent la toate tipurile de solicitări;
- O bună comportare la solicitările electrice, termice, chimice și mecanice sau combinate;
- Capacitate cât mai ridicată de absorbție în energie;
- Capacitate electrică (parazită) cât mai redusă (pentru aplicațiile din telecomunicații);
- Îmbătrânire cât mai lentă;
- Preț cât mai redus;
- Posibilitatea fabricării la scară industrială;

Evident, aceste cerințe care reprezintă „caietul de sarcini minimal al unui varistor” sunt ideale. Practic nu există un asemenea varistor, iar procedeul de fabricație al varistoarelor trebuie să țină seama de realizarea compromisului între toate aceste proprietăți [22].

Tensiunea de prag depinde în mod esențial de dimensiunea granulației pulberii de oxid metalic. În general, dacă se dorește obținerea unui varistor de bună calitate trebuie avute în vedere următoarele aspecte:

- Controlul proprietăților materiilor prime care intră în compoziție (puritate, reactivitate chimică, repartiție granulometrică, densitate etc.);
- Prepararea unei pudre omogene;
- Respectarea parametrilor tratamentelor termice;
- Controlul permanent al atmosferei din cuptor în timpul încălzirii;
- Natura și tehnologia de aplicare a substratului electrozilor metalizați;
- Tipul și grosimea îmbrăcăminte de rășină epoxidică.

4.2. Etapele și operațiile procesului de fabricație

Fabricarea varistoarelor face apel la un proces ceramic convențional. Este o succesiune de operații în care un număr mare de parametri sunt susceptibili de a influența calitatea produsului finit. Modul de fabricare a varistoarelor pe bază de oxid de zinc a suferit puține modificări de la momentul descoperirii lor. În schimb, studiile din domeniul ceramicilor, chimiei și ingineriei electrice au permis optimizarea caracteristicilor electrice și performanțelor termice [1].

Majoritatea datelor procesului tehnologic de fabricație au fost obținute empiric. Ulterior au apărut și modele care să explice (total sau parțial) complexul proces de fabricație al varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici. Chiar dacă, pentru moment, tehnologia de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici este într-un proces de ușoară saturație, pe viitor se așteaptă noi elemente care să optimizeze performanțele acestora pornind din faza de fabricare [25].

La ora actuală, în lume, sunt în serviciu peste un miliard de varistoare, având tensiuni de operare de la 10 V la 10 kV (și chiar mai mult), utilizate în primul rând ca supresoare de tensiune, dar și ca regulatoare de tensiune. Este o industrie în plină expansiune, aplicațiile electrocasnice ale varistoarelor datând abia din anii 1980 - 1990. Practic, în viitorul apropiat, prin generalizarea unor standarde privind protecția consumatorilor electrocasnici sau similari, a echipamentelor electronice auto și a surselor de alimentare pentru tehnica de calcul, piața ar fi capabilă să preia cca. 10 miliarde de varistoare în următorii 15 ani, fiind comparabilă cu piața aplicațiilor semiconductorilor „clasici”. Din păcate, numărul fabricanților este relativ redus. Indiferent de tipul, dimensiunea, domeniul de aplicație și compoziția varistoarelor, operațiile procesului de fabricație sunt identice [2].

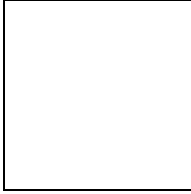
Tensiunea de prag depinde de asemenea și de dimensiunea medie a microcristalelor de oxid de zinc din ceramică. Este deci esențial să putem controla mărimea acestora, fapt care necesită studierea a două tipuri de parametri:

- diversele proporții de oxid adăugate, adică compoziția chimică globală;
- fazele succesive ale tratamentului ceramic și în special tratamentul termic al sintezei.

Dintre toți oxizii susceptibili de a intra în compoziția varistoarelor, cei mai mulți au efect direct asupra compoziției granulometrice. În ceea ce privește sinteza se poate observa un comportament clasic în ceramică: dimensiunea cristalelor crește cu palierul de temperatură de încălzire.

În aceste condiții este posibil să se varieze mărimea granulelor de oxid de zinc între 3 și 80 μm.

Etapele fabricației sunt prezentate în diagrama din Fig. 4.1.



Oxizii utilizați ca materie primă se prezintă sub formă de pudre cristaline. Dimensiunile cristalelor sunt variabile, în funcție de tipul oxizilor, dar rămân inferioare valorii de 10 μm , cristalele de ZnO fiind baza compoziției.

Aceste etape sunt:

- Prepararea amestecului de pudre;
- Obținerea materialului pentru corpul varistorului;
- Fasonarea varistorului.

În general, majoritatea oxizilor constituenți se procură din comerț, nefiind necesară producerea în laborator a acestora, ceea ce contribuie la un cost relativ redus de fabricație, mai ales dacă se lucrează la scară industrială.

Așa cum observăm și în Fig. 4.1, fiecărei etape a procesului de fabricație îi corespund o serie de operații specifice.

Operațiile procesului tehnologic

Toate referirile se fac la tehnologia pusă la punct în Laboratorul „Génie Electrique” al Universității PAUL SABATIER din Toulouse și aplicată de către autoare în scopul realizării unor serii de varistoare utilizate în experimentele ulterioare, cât și pentru familiarizarea cu operațiile tehnologice.

Operațiile procesului tehnologic sunt:

Cântărirea

Cântărirea componentelor s-a efectuat cu o balanță electronică tip METTLER-TOLEDO, care poate cântări, cu precizie foarte bună, mase mai mari de 0,1 mg. Operația este relativ simplă, deoarece toți oxizii sunt livrați sub formă de pudre, pentru care granulometria este bine determinată (conform Fig. 4.2).

Compoziția chimică inițială a unui varistor având 5 oxizi aditivi este prezentată în tab. 4.3., conform unei rețete obținută la L.G.E. Toulouse, masele fiind raportate la 500 g de amestec. Rolul fiecărui component va fi detaliat ulterior. Evident, cantitatea de material descrisă mai sus este suficientă doar pentru prepararea a 10-15 varistoare, pentru încercările de laborator.

În tabel se remarcă prezența mai multor oxizi. Rolul ultimilor 4 oxizi nu este important pentru proprietățile electrice ale materialului, aceștia fiind utilizați pentru formarea și creșterea cristalului.

Substanță	Procentaj [%]	Masă [g] la 500 g amestec
ZnO	82,25	411,28
MnO ₂	0,75	3,75
Cr ₂ O ₃	1,32	6,601
Co ₃ O ₄	2,09	10,457
NiO	0,648	3,244
Bi ₂ O ₃	4,047	20,235
Sb ₂ O ₃	8,862	44,345
B ₂ O ₃	0,0756	0,378
MgO	0,0438	0,219
Al(NO ₃) ₉	0,0260	0,130

Tab. 4.3. Compoziția chimică inițială a unui varistor (5 oxizi aditivi)

Compoziția chimică inițială a unui varistor având 2 oxizi aditivi (având o capacitate electrică redusă, ceea ce îl face utilizabil în electronică și telecomunicații) este prezentată în Tabelul 4.4., masele fiind raportate la 500 g de amestec.

Se observă că doar masa Sb₂O₃ a suferit modificări.



Fig.4.2. Cântărirea amestecului inițial

Substanță	Procentaj [%]	Masă [g] la 500 g amestec
ZnO	87,45	437,25
MnO ₂	1,843	9,215
Cr ₂ O ₃	1,515	7,575
Sb ₂ O ₃	9,0466	45,233
B ₂ O ₃	0,0756	0,378
MgO	0,0438	0,219
Al(NO ₃) ₉	0,0260	0,130

Tab. 4.4. Compoziția chimică inițială a unui varistor (2 oxizi aditivi)

Insistăm asupra faptului că aceasta este compoziția inițială a amestecului de oxizi, înainte de a fi introduși în instalația de omogenizare.

După terminarea procesului de fabricație, ultimii 4 oxizi nu se observă, ca urmare a descompunerii și evaporării, pe



Fig. 4.3. Instalația de măcinare și amestecare

parcursul diferitelor faze intermediare ale formării cristalelor. Compoziția chimică finală a fost detaliată în tab. 4.1. și 4.2.

Măcinarea

Este vorba, de fapt, de o omogenizare a amestecului de oxizi. Măcinarea este necesară pentru a facilita acest lucru. După cântărire, oxizii sunt măcinați într-un cilindru cu bile. Această operație de amestecare se face mult mai ușor în fază lichidă, prin adăugarea de apă distilată și agent de polimerizare organic. Această operație durează în jur de 30 de ore. Se produc cantități reduse de material, datorită capacității limitate a malaxorului cu bile (maximum 3 kg). Instalația pentru măcinare amestecare uniformă, din dotarea L.G.E. Toulouse, este prezentată în Figura 4.3.

Încălzirea ușoară, uscarea și măcinarea uscată

Materialul rezultat în etapa anterioară este vâscos, asemănător plastilinei. Pasta obținută în etapa precedentă este uscată prin expunere deasupra unei plăci încălzite, sau într-o etuvă, până la evaporarea completă a apei.

După această operație, pudra rezultată are o granulație neuniformă. Prin urmare, trebuie din nou măcinată, dar de această dată se face o măcinare uscată care durează, în medie, 8-10 ore. Înainte de măcinare pudra omogenă este din nou supusă unei preîncălziri, la cca. 200 °C. Această preîncălzire este realizată cu ajutorul etuvei termostatate din Fig. 4.4.



Fig. 4.4. Preîncălzirea și uscarea amestecului

Presarea

Pudra este turnată într-o formă cilindrică și apoi presată la 400 – 600 barr. Această presare este diferită de presarea realizată în scopul sinterizării

Dimensiunile pastilelor ce se vor obține (și, evident, ale matrițelor de presare), sunt stabilite în funcție de curentul nominal (diametrul) și tensiunea de prag (înălțimea pastilei) ce se doresc a fi asigurate. S-a optat pentru diametrele utile de 20 mm și 30 mm, varistoare disc, având 3 mm înălțime.

Turnarea

Pudra este turnată într-o formă cilindrică și apoi presată la 400 – 600 barr.

Dimensiunile pastilelor ce se vor obține (și, evident, ale matrițelor de presare), sunt stabilite în funcție de curentul nominal (diametrul) și tensiunea de prag (înălțimea pastilei) ce se doresc a fi asigurate. S-a optat pentru diametrele utile de 30 mm, varistoare disc, având 3 mm înălțime. Acestea corespund nivelului de 230 Vef, pentru aplicațiile la joasă tensiune.

Criteriile de alegere ale acestor dimensiuni vor fi detaliate ulterior.

În Fig. 4.5.a. este prezentată presa care realizează această operație, așa cum este localizată în cadrul L.G.E. Toulouse.

Și înainte de presare și turnare, amestecul este supus unei preîncălziri, de data aceasta la peste 700 °C. Instalația care realizează operațiile uscare și încălzire ușoară, așa cum este ea în dotarea L.G.E. Toulouse, este prezentată în Figura 4.5.b.

Cernerea

Chiar dacă măcinarea uscată a condus la o granulozitate în mare parte acceptabilă, după măcinarea uscată se face cernerea, cu scopul de a separa granulele din pudră cu o dimensiune mai mare de 200 μm. Aceasta operație facilitează umplerea formelor și apoi presarea pudrei în aceste forme.



Fig. 4.5.a. Etuva pentru uscare și încălzire ușoară



Fig. 4.5.b. Instalația pentru presare

Sinterizarea

Aceasta este operația cea mai importantă, deoarece de parametrii ciclului termic depind foarte mult reacțiile fizico-chimice între diferitele elemente constituente, structura și proprietățile varistorului. Parametrii ciclului termic sunt deosebiți de la un fabricant de varistoare la altul. Însă, ca ordin de mărime, sunt identici.

În prima fază are loc o creștere cu un gradient mic a temperaturii (în 10 ore), până la 400°C, temperatură care se menține constantă timp de 3 ore. În această fază are loc eliminarea oricăror urme de apă reziduală.

Această operație este realizată, în cadrul L.G.E. Toulouse, cu ajutorul cuptorului programabil din Figura 4.6.a.

Urmează apoi creșterea până la 840° C, cu un palier de cel puțin o oră la această temperatură. În această fază se realizează structura cristalină a materialului. În ultima fază are loc din nou o creștere la 1250 °C și apoi o răcire lentă până la temperatura mediului ambiant. Datorită numărului mare de constituanți și etapelor procesului termic precum și a temperaturilor mari, cunoașterea fizico-chimică a proceselor din interiorul varistorului este încă imperfectă.

Cuptorul programabil, în care se realizează această operație, în cadrul L.G.E. Toulouse este prezentat în Fig. 4.6.b.

În timpul încălzirii la 1250 °C are loc o vaporizare parțială a oxizilor aditivi, în primul rând a oxidului de bismut. Încălzirea varistorului este evident neuniformă, ea fiind mai importantă la suprafață decât în centru.

Indiferent de compoziția chimică a varistoarelor produse la L.G.E. Toulouse, parametrii ciclului termic sunt aceiași.



Fig. 4.6.a. Instalația pentru realizarea primului palier de încălzire



Fig. 4.6.b. Cuptorul programabil pentru temperaturi ridicate

În urma acestei operații se constată o reducere a volumului inițial al pastilei cu circa 20%, deci o creștere a densității spre densitatea teoretică de 5,7 kg/m³. Densitatea ajunge la 98-99% din această valoare teoretică. Acest fapt va fi evidențiat și prin dimensiunea finală a pastilei (diametrul scade cu 10% la toate seriile fabricate iar înălțimea scade cu 15%).

Procesul de sinterizare la cald împreună cu cel de încălzire sunt reprezentate grafic, conform tehnologiei de la L.G.E. Toulouse în Fig. 4.7 a), și b).

În această etapă, corpul varistorului este definitivat, culoarea acestuia fiind gri închis. Este ușor casant, dar mult mai rezistent decât după presare.

După reîncălzire, culoarea lui va deveni gri deschis, având și o rezistență mecanică sporită [79].

Depunerea electrozilor

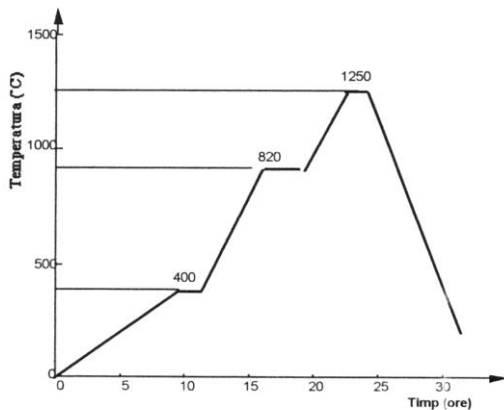
După sinterizarea eșantioanelor, pe cele două fețe ale pastilei cilindrice se depune prin serigrafie sau cu pensula o pastă conductoare, pe bază de Ag sau mai rar de Al, aceste suprafețe constituind electrozii pastilei sau cilindrilor varistor [3].

Reîncălzirea varistorului

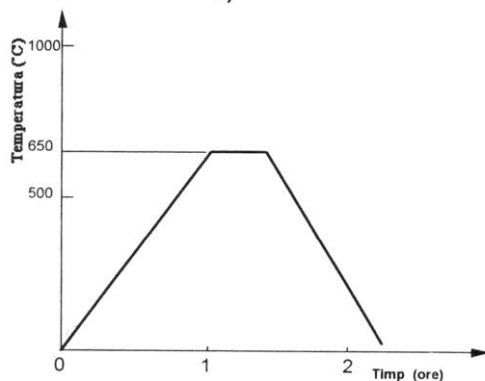
Pasta depusă anterior are în compoziția sa un polimer organic.

Pentru ca pasta de pe suprafețele frontale să devină metalică și deci să aibă loc formarea electrozilor pastilei, este necesar un tratament termic de reîncălzire la peste 600 °C, tratament prezentat în Fig. 4.7.b).

Se realizează astfel îndepărtarea solventului și polimerizarea pe suprafața electrozilor, Ag și Al fiind înglobați în structura polimerului. Pe stratul astfel format se pot adăuga prin lipire sau sudare firele de legătură.



a)



b)

- a). Ciclul termic de sinterizare;
b). Ciclul termic de reîncălzire.

Fig. 4.7. Parametrii ciclului termic

Această operație se realizează cu ajutorul cuptorului din Figura 4.6.b.

Acoperirea suprafeței laterale cu rășină

Pe periferia eșantionului se depune o rășină epoxidică izolantă. Această căptușire se face cu scopul de a proteja varistorul contra acțiunii mediului ambiant, a agresiunilor chimice, dar mai ales pentru a evita conturnările care pot apărea la aplicarea unor șocuri de curent și tensiune de mare amplitudine.

În prealabil varistorul se încălzește la 220 °C timp de 2-3 ore pentru ca rășina să adere perfect și să polimerizeze pe suprafața laterală.

Rășina epoxidică poate să îmbrace integral varistorul sau poate să fie depusă numai pe suprafața laterală a acestuia. Pentru varistoarele disc de 30 mm s-a optat pentru această soluție, iar pentru cele de 20 mm s-a realizat

acoperirea integrală.

Grosimea stratului de rășină epoxidică este de cca. 1 mm pentru domeniul de joasă tensiune. După această operație varistoarele vor fi supuse testelor de caracterizare și verificare a calității, teste care vor fi ulterior prezentate.

În Fig. 4.8 sunt prezentate efectele acestor faze ale procesului tehnologic de fabricație asupra varistoarelor cu diametrul de 20 mm, produse de către autoare la L.G.E. Toulouse.

Se remarcă faptul că aceste varistoare sunt realizate relativ grosier și artizanal, neputând fi scoase pe piață. Cu toate acestea, proprietățile lor electrice sunt suficient de bune.

după amestecare după presare după sinterizare după depunerea electrozilor după adăugarea firelor după îmbrăcarea în rășină epoxidică

Fig. 4.8. Rezultatul fazelor principale ale procesului tehnologic

În industrie, aceste faze ale procesului tehnologic sunt, în principiu, aceleași. Diferă doar scara la care sunt realizate și, uneori, metoda industrială de realizare. De exemplu, cantitățile de amestec sunt de ordinul tonelor, produsele finite sunt verificate pentru planimetrie, formă, dimensiuni, electrozii sunt depuși prin jet de plasmă, firele sunt adăugate prin sudură multipunct sau cu ultrasunete, etc.

Fiecare producător de varistoare introduce, în mod evident, modificări față de tehnologia de fabricație generală a varistoarelor, modificări care țin în primul rând de parametrii setabili ai aparaturii aferente sau de durata anumitor procese tehnologice enumerate mai sus.

4.3. Influența tehnologiei de fabricație asupra proprietăților varistoarelor

Proprietățile electrice ale varistoarelor sunt influențate de concentrația oxizilor aditivi cât și de dimensiunea granulelor.

Prin urmare, o altă modificare importantă a tehnologiei de fabricație a varistoarelor este chiar modificarea compoziției chimice a amestecului varistor, în scopul stimulării unor proprietăți fizico-chimice sau electrice.

Aditivii cei mai importanți sunt cei precizați în Tabelul 4.3 și 4.4., împreună cu rolul jucat de fiecare în ansamblul varistorului. Pe lângă aceștia, în structura varistoarelor se introduc și o serie de dopanți, cum ar fi oxizii următoarelor metale: Cr, Sb, Ba, Ni, Ti, Al, Li, care sunt prezentați în Tab. 4.5.

Adăugarea altor aditivi nu modifică microstructura electronică a benzilor de energie, dar contribuie la ameliorarea caracteristicilor electrice ale materialului obținut. Astfel, dacă oxizii de Sb și Cr limitează dimensiunile granulelor, Ti sau Si favorizează creșterea lor.

Aluminiul, prin nitratii și oxizii săi diminuează rezistivitatea materialului, pe când Li are un efect contrar. O sistematizare a influenței fiecărui component asupra proprietăților fizico-chimice și a celor electrice este prezentată în Tabelul 4.6.

În esență chiar conducția electrică a varistorului este determinată de barierele de potențial care se formează la nivelul spațiilor intergranulare. Așa cum am arătat în capitolele anterioare, această pregătire a compoziției inițiale se bazează pe mult empirism și pe experimente.

Ameliorarea proprietăților electrice ale varistoarelor se poate face atât prin optimizarea concentrației fiecărui constituent, cât și prin modificarea parametrilor ciclului termic de sinterizare.

Componentul	Utilitatea
Bi₂O₃	Joacă un rol esențial în manifestarea efectului de varistor, adică a neliniarității pronunțate a caracteristicii curent-tensiune. Observațiile la microscopul electronic [26] au arătat că bismutul se localizează între granulele conductoare electrice de ZnO, asigurând o izolație electrică eficientă. Concentrația de Bi ₂ O ₃ în pulberea inițială influențează valoarea curentului de scurgere (I_f) și a exponentului de neliniaritate α
Co₃O₄ MnO₂	Sunt oxizi indispensabili obținerii unei caracteristici puternic neliniare. Rolul lor este de a dopa granulele de ZnO și deci de a deplasa nivelul Fermi, modificând structura sarcinii spațiale și facilitând micșorarea înălțimii barierei de potențial;
Sb₂O₃	Oxidul de stibiu are rolul de a fixa Bi ₂ O ₃ la temperaturi înalte și astfel limitează creșterea dimensiunii granulelor de ZnO. În acest fel este fixată tensiunea de prag V_N pentru o anumită înălțime a pastilei varistorului.

Tab. 4.5: Influența unor aditivi asupra proprietăților varistorului

Elementul	Proprietăți fizico-chimice specifice	Proprietăți electrice specifice
Bi	<ul style="list-style-type: none"> Permite sinterizarea în fază lichidă; Concentrație ridicată a dopanților în spațiul intergranular; 	<ul style="list-style-type: none"> Mărește curentul de scurgere Crește coeficientul de neliniaritate
Pr		<ul style="list-style-type: none"> Crește coeficientul de neliniaritate
Co		<ul style="list-style-type: none"> Dopează granulele de ZnO
Mn		<ul style="list-style-type: none"> Dopează granulele de ZnO
Cr	<ul style="list-style-type: none"> Limitează dimensiunea granulelor de ZnO. 	
Sb	<ul style="list-style-type: none"> Limitează dimensiunea granulelor de ZnO. 	
Ti	<ul style="list-style-type: none"> Crește dimensiunea granulelor de ZnO 	
Si	<ul style="list-style-type: none"> Crește dimensiunea granulelor de ZnO 	
Ba	<ul style="list-style-type: none"> Crește dimensiunea granulelor de ZnO 	
B		<ul style="list-style-type: none"> Stabilizează curentul în timp
Ni		<ul style="list-style-type: none"> Reduce curentul de scurgere
Al	<ul style="list-style-type: none"> Crește dimensiunea granulelor de ZnO 	<ul style="list-style-type: none"> Scade rezistivitatea electrică; Crește tg δ
Ga, In, Zr, Ar		<ul style="list-style-type: none"> Scad rezistivitatea electrică
Li, K, Na, Cu		<ul style="list-style-type: none"> Cresc rezistivitatea electrică și stabilitatea materialului

Tab. 4.6: Influența unor elemente chimice asupra proprietăților fizico-chimice ale varistoarelor, sau asupra celor electrice

Tab. 4.7. rezumă evoluția coeficientului de neliniaritate α în funcție de numărul de aditivi și temperatura de sinterizare.

De mare importanță pentru fabricantul și utilizatorul de varistoare este influența diametrului mediu al granulelor de ZnO asupra tensiunii de prag U_N . Un varistor cu ZnO are în componența sa granule de diferite dimensiuni.

Prin urmare, va exista o cale preferențiată de trecere a curentului pe drumul de rezistență minimă, traversând granulele de ZnO care au rezistența electrică cea mai mică.

Aditivi (în concentrație molară de 0,5 % fiecare)	Temperatura de sinterizare [°C]	Intensitatea electrică de prag E_s [V/mm]	α
Bi_2O_3	1150	10	4
Bi_2O_3 Sb_2O_3	1150	65	3
Bi_2O_3 Co_3O_4	1250	30	13
Bi_2O_3 MnO_2	1350	50	18
Bi_2O_3 MnO_2 Co_3O_4	1350	30	22
Bi_2O_3 MnO_2 Co_3O_4 Cr_2O_3	1250	48	21
Bi_2O_3 MnO_2 Co_3O_4 Cr_2O_3 Sb_2O_3	1350	135	50

Tab. 4.7: Dependența caracteristicilor electrice de concentrația aditivilor și temperatura de sinterizare

Se observă că, în situația varistoarelor cu doi oxizi aditivi, temperatura de sinterizare este cu cca. 200 °C mai redusă decât în cazul amestecului de 5 oxizi aditivi.

Tensiunea de prag (U_N) a varistorului depinde de numărul de straturi intergranulare și deci de dimensiunile granulelor de ZnO. De asemenea, coeficientul de neliniaritate α și curentul de scurgere la tensiunea de serviciu (I_f) sunt influențați de proporția oxizilor suplimentari folosiți ca lianți sau ca dopanți.

Putem afirma, fără a greși, că transformările de fază din interiorul materialului, diversele faze ale cristalului, precum și totalitatea proceselor fizico-chimice care au loc în interiorul materialului varistor, nu sunt cunoscute pe deplin nici în prezent. O abordare multidisciplinară a problemei, care să nu încerce neapărat stabilirea unor modele care țin de fizica materialelor, este, probabil mai salutară.

Este unanim recunoscut faptul că, ameliorarea performanțelor electrice poate fi obținută prin creșterea numărului de aditivi, optimizarea concentrației acestora și stabilirea unor cicluri termice optime.

Primele varistoare elaborate în anii 1950-1960 aveau ca și componentă principală ZnO, alături de un singur aditiv, de exemplu TiO_2 , SiO_2 , SnO_2 . Așa cum am arătat în capitolele anterioare, principalul progres a fost realizat în momentul în care s-a introdus ca aditiv Bi_2O_3 , care a introdus, practic, dubla joncțiune la nivelul stratului intergranular.

Unii autori au încercat doparea oxidului de zinc cu oxizi ai unor metale cum ar fi La sau Pr, obținând rezultate excelente, dar tehnologia fiind deosebit de scumpă, nu este rentabilă pentru aplicațiile uzuale.

Aditivii pot fi împărțiți, în principiu, în două grupe. Prima grupă este compusă din oxizi ai căror cationi participă direct la crearea stratului intergranular (Bi, Co^{3+} , și, uneori, Mn. Titanul poate juca un rol similar, sub formă de Ti^{3+} , la fel și alți ioni trivalenți, care au o rază ionică mare. A doua grupă conține toți ceilalți ioni care difuzează în interiorul cristalului de ZnO și contribuie la asigurarea bunelor

performanțe ale varistorului. Unii dintre acești dopanți pot, pe parcursul sinterizării, să formeze compuși intermediari cu cei din prima grupă, favorizând sau inhibând creșterea cristalelor. De exemplu, prezența MnO sau a CoO favorizează formarea unor compuși intermediari care fixează Bi₂O₃, evitând pierderea acestuia prin evaporare, chiar la temperaturi ridicate de coacere (sinterizare).

Datorită numeroșilor parametri care intervin, fabricarea varistoarelor rămâne, în consecință, o succesiune de operații mai mult empirice.

Mai mult chiar, în ciuda automatizării industriale a procesului de producție, chiar în situația marilor fabricanți de varistoare, multe dintre operații se realizează manual, fapt care conduce la creșterea prețului final.

Mai mult, procesul tehnologic este de durată, și în industrie. Din momentul cântăririi componentelor, până în momentul acoperirii cu rășină epoxidică trec, de regulă, multe zile, timp în care instalațiile de fabricație rămân blocate pe anumite faze ale procesului, fluxul de producție fiind oarecum discontinuu. De aceea, prețul acestor componente electronice este afectat de cantitatea în care sunt produse, cu cât aceasta este mai mare, prețul scade și, evident, invers, o cantitate mică determină un preț mare.

S-a demonstrat teoretic, printr-o abordare de tip statistic, că tensiunea de prag u_s' a unui microvaristor elementar este o medie statistică a tensiunii de prag u_s a microvaristoarelor elementare considerate izolat, adică introducând un coeficient statistic σ , este dată de relația:

$$u_s' = (1 - \sigma)u_s \quad (4.4)$$

unde: σ - este un coeficient statistic care reprezintă abaterea minimă pătratică a tensiunii de prag elementare datorată dimensiunilor granulelor;
 u_s - reprezintă tensiunea de prag a unui microvaristor, teoretic egală cu lărgimea benzii interzise, conform semiconductorilor.

$$u_s = V_{bi} \approx 3 \text{ V} \quad (4.5)$$

De fapt, (4.5) este explicația teoretică a relației (4.1). Presupunând că trecerea curentului se face prin n microvaristoare înseriate pe înălțimea acestuia și considerând că acestea au dimensiuni și proprietăți identice, atunci tensiunea de prag a unui varistor macroscopic (real) va fi:

$$U_s = n u_s' = n (1 - \sigma) u_s \quad (4.6)$$

Considerând că toate granulele de ZnO au același diametru mediu d_g , atunci $\sigma = 0$ și,

$$n = H/d_g. \quad (4.7)$$

Detaliind această abordare statistică, (și, reconfirmând relația 4.3), realizăm importanța dimensiunii granulelor asupra performanțelor materialului varistor. Nu numai dimensiunile granulelor sunt importante, cât și, în egală măsură, omogenitatea dimensiunilor lor.

După cum se constată din această ecuație, stabilind tensiunea de prag U_s , necesară varistorului (după criteriile prezentate anterior) și cunoscând granulația medie a granulelor de ZnO, putem calcula cu aproximație înălțimea pe care va trebui să o aibă pastila ceramică.

Calculul practic se face pornind de la constatarea că dimensiunea medie a granulelor de ZnO este aproximativ 20 μm .

De unde, utilizând 4.7, de exemplu pentru o tensiune de prag $U_s = 1500 \text{ V}$ rezultă că înălțimea pastilei trebuie să fie $H \approx 1 \text{ cm}$.

Având în vedere domeniul de utilizare și materialul din care au fost fabricate, varistoarele de uz general, pentru tensiunea alternativă de 230 V (aplicații electrocasnice), au o înălțime de 3 mm.

Proiectarea varistoarelor este simplă, tehnologia de fabricație fiind, relativ, complicată.

În concluzie, cercetările privind ameliorarea performanțelor varistoarelor pot viza o plajă largă de aspecte, pornind din domeniile de studiu diferite.

Aceste domenii sunt:

- fizica de bază (teoria conducției, microstructura și mecanismul de formarea cristalelor);
- ingineria chimică (tehnologia de fabricație, aditivii dopanți, stabilitatea chimică și degradarea);
- ingineria electrică (aplicațiile, utilizarea, forma și testarea pieselor varistoare).

Se impune o abordare multidisciplinară a acestor probleme, de-altfel interconectate, în scopul găsirii unor soluții tehnice performante, la prețuri accesibile, pentru această piață dinamică, în plină expansiune.

4.4. Metodele de încercare a varistoarelor

Chiar dacă instalațiile descrise în continuare sunt standardizate, este absolut necesar să prezentăm și aceste echipamente, care realizează, de fapt, verificarea proprietăților materialelor varistoare. Nu se va insista asupra procedurilor de testare, asupra standardelor specifice sau asupra construcției în detaliu a echipamentului de testare. Se va face doar o succintă prezentare a acestor echipamente și a metodelor de testare, deoarece, toate varistoarele produse, indiferent de tehnologie, în final, primesc un verdict din partea utilizatorului. S-a preferat prezentarea acestora acum, în câteva pagini, urmând ca, în continuare, să se prezinte doar rezultatele obținute prin astfel de măsurători, fără a mai reveni asupra instalațiilor sau a metodelor [91].

Întregul nostru demers privind îmbunătățirea tehnologiei chimice de fabricație a varistoarelor este subordonat obținerii unor materiale având excelente performanțe electrice (dar și mecanice și termice). Dar aceste performanțe trebuie evaluate prin metode specifice [89].

În principiu, există două seturi mari de încercări:

- încercări de regim permanent, în care varistorul este testat în curent continuu sau alternativ, pentru un interval de timp îndelungat. Prin metode specifice se măsoară [20]:
 - tensiunea de deschidere;
 - coeficientul de neliniaritate;
 - curentul de scurgere la tensiunea nominală;
 - temperatura maximă în regim permanent;
 - degradarea în funcție de anumiți factori.

- încercări de regim de impuls (șoc), similare loviturilor de trăsnet. Se măsoară [21]:
 - tensiunea reziduală;
 - curentul maxim;
 - capacitatea de absorbție în energie;
 - temperatura maximă în regim de impuls;
 - degradarea, în funcție de anumiți factori;

Din punct de vedere al fabricantului de varistoare, informațiile cele mai obiective despre materialul utilizat pot fi obținute pe baza caracteristicii curent-tensiune în regim permanent (tensiunea de deschidere, coeficientul de neliniaritate, curentul de scurgere) sau din oscilografierea curbelor curentului și tensiunii în situația aplicării unui impuls electric [100].

Din punct de vedere termic, distingem următoarele aspecte [80]:

În regimul de serviciu nominal (permanent) de funcționare al echipamentului de protecție (când echipamentul este conectat la tensiunea nominală a rețelei și nu se aplică nici o supratensiune), varistorul (sau coloana de varistoare) ajunge după un timp relativ scurt în regim termic staționar, care corespunde unui echilibru între puterea (căldura în unitatea de timp) produsă prin efectul Joule-Lenz în masa varistorului parcurs de un curent relativ mic și cea donată (cedată) mediului ambiant sub formă de căldură.

Ruperea acestui relativ fragil echilibru generează creșterea temperaturii, care produce o creștere a curentului de scurgere prin varistor (curent de natură termoelectronică), procesul repetându-se în avalanșă, generând astfel așa-zisa "ambalare termică"[75].

Trecerea din regim termic permanent în regimul termic (tranzitoriu) de ambalare termică se face în următoarele cazuri:

- **În regim de serviciu nominal**, prin creșterea temperaturii mediului ambiant sau creșterea tensiunii rețelei;
- **În regim de serviciu de avarie**, energia din undele de supratensiune produce o creștere rapidă și pronunțată a temperaturii;
 - dacă aceasta rămâne inferioară unei anumite limite, căldura degajată poate fi evacuată, varistorul se răcește progresiv și temperatura revine la o valoare stabilă;
 - dacă temperatura depășește o anumită valoare de prag, (de exemplu prin aplicarea unor șocuri de tensiune care se succed la intervale scurte de timp), apare ambalarea termică.

Încercările termice nu sunt standardizate și nu sunt luate decât parțial în calcul de către fabricanții de varistoare, din dorința de a nu sacrifica performanțele electrice în scopul obținerii unei stabilități termice ridicate.

Un prim set de încercări specifice la care au fost supuse varistoarele produse în cadrul Laboratorului "Génie Electrique" al Universității "Paul Sabatier" din Toulouse, constă în stabilirea caracteristicii curent-tensiune a acestora și determinarea, în baza caracteristicilor curent-tensiune, a coeficientului de neliniaritate al acestora [38].

4.4.1. Caracteristica curent-tensiune în regim permanent

Din punct de vedere al producătorului de varistoare, este importantă numai prima porțiune a caracteristicii curent – tensiune, așa cum a fost ea descrisă în Capitolul II. Această zonă se referă la porțiunea până la tensiunea de prag și imediat după aceasta.

Instalația pentru măsurători în regim permanent este prezentată în Fig. 4.9, așa cum este ea utilizată în cadrul Laboratorului "Génie Electrique" al Universității "Paul Sabatier" din Toulouse. De fapt, în această etapă se verifică tensiunea de prag și (opțional) riscul ambalării termice la o anumită tensiune, în regim permanent.

În Figura 4.10 este prezentată schema generală a acestei instalații, care este una destul de performantă, omologată și acreditată pentru încercări specifice [77].

Fiind vorba de un anumit varistor (specificat), nu vom mai trasa caracteristica materialului $J(E)$ ci chiar caracteristica $I(U)$, referitoare la proprietățile piesei varistor, obținută din acel material, având dimensiunile fizice concrete.

Principiul metodei constă în măsurarea curentului prin varistor la diferite valori ale tensiunii de polarizare. Tensiunile aplicate sunt continue. Curenții mășurați sunt

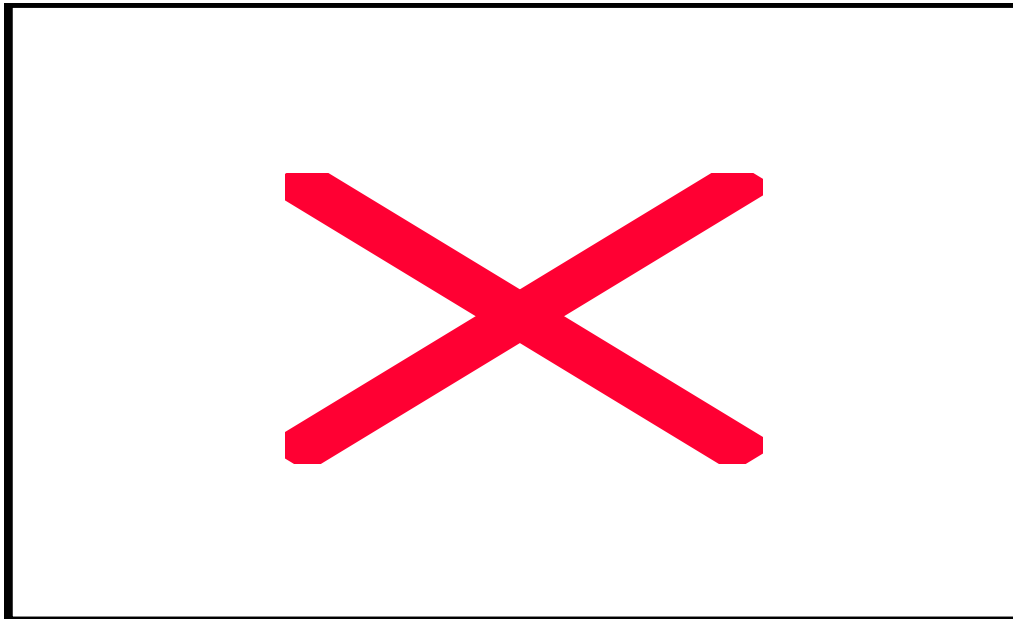


Fig. 4.9: Instalația pentru încercări în regimuri permanente

foarte reduși, ceea ce implică utilizarea unor aparate extrem de precise [55]. Varistorul este montat racordat prin fire, nu prin electrozi, pentru a evita influența acestora asupra varistorului. Este suspendat vertical în interiorul etuvei, pentru a avea aceeași transmisivitate termică α pe ambele fețe, asigurând o răcire optimală. Elementele schemei instalației de încercări, în regim permanent, așa cum apar în Figura 4.10 sunt [78]:

- sursa de tensiune continuă, programabilă prin intermediul unui calculator compatibil IBM-PC 486, tip FUG-HP 64488, care poate debita o tensiune continuă între 0 și 12500 V, la un curent maxim de 25 mA. Sursa poate fi reglată și manual;
- un (micro)ampermetru digital Keithley 619 înseriat cu varistorul, care permite măsurarea curenților între $1,9 \cdot 10^{-9}$ și $1,9 \cdot 10^{-3}$ A, având clasa de precizie 0,5%;
- un voltmetru digital, cu memorie, tip Racal Dana 6000, care măsoară tensiunea aplicată între fețele varistorului printr-un divizor rezistiv, cu raportul 1:1000, având clasa de precizie 0,1 % ;

Ampermetrul digital și voltmetrul digital pot transmite datele obținute direct la PC, acesta fiind prevăzut cu o interfață de proces, compatibilă IEEE 488. Sistemului i se poate atașa și o imprimantă.

Instalația poate fi folosită și pentru determinări ale parametrilor varistorului la diverse temperaturi ale mediului ambiant sau ale varistorului însuși. În acel caz, varistorul este introdus într-o incintă specială, prin care pot trece conductorii de legătură, care apare și în figură [98].

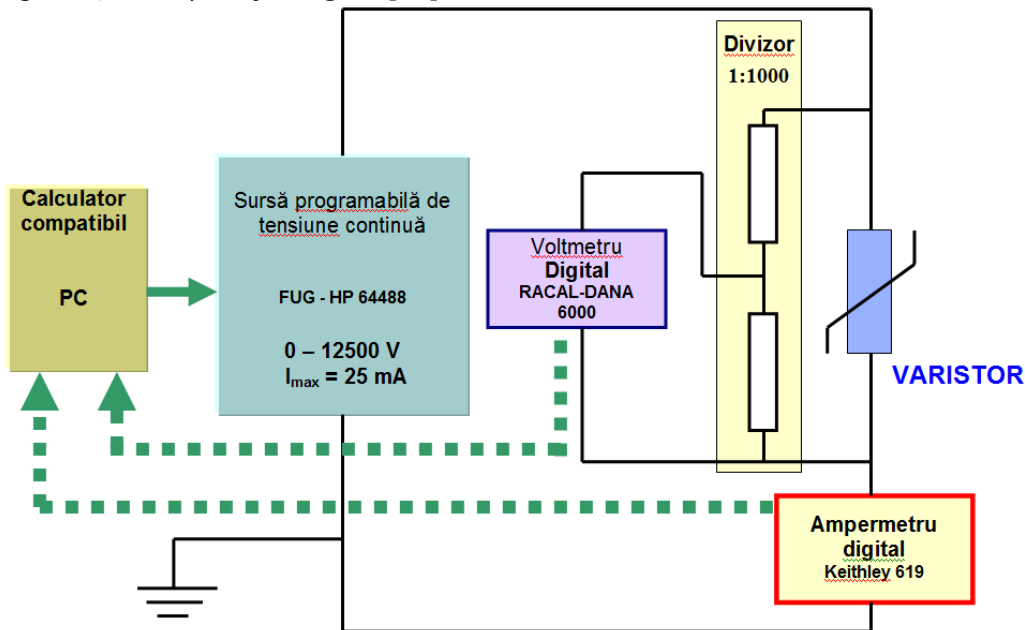


Fig. 4.10: Schema electrică a instalației pentru încercări în regimuri permanente

Temperatura în interiorul incintei poate fi ridicată până la cca. 90 °C. Incinta este prevăzută cu rezistoare pentru încălzire și termostat reglabil pentru monitorizarea temperaturii [95].

Ca traductori de temperatură pentru varistoare (în scopul verificării încălzirii acestora), pot fi utilizate termorezistențe de platină, extrem de sensibile în intervalul de temperatură 20 °C ...100 °C ($\Delta R/R > 1,5$ % pentru un grad Celsius). Pentru măsurarea rezistenței electrice a acestora se pot utiliza multimetre digitale standard (unul este vizibil în fotografie). În prealabil aceste termorezistențe au fost etalonate de către fabricant și verificate în laborator [96].

Înregistrarea curbei este făcută în felul următor: se crește în trepte tensiunea cu valori ΔU într-un interval de timp Δt . Măsurătoarea este citită cu o anumită întârziere, pentru a se stabiliza curentul și a se amortiza curentul tranzitoriu de polarizare. Timpul de atenuare a componentei tranzitorii este de câteva minute pentru curenții mai mici de $1 \mu A$ și de ordinul secundelor pentru curenții de ordinul mA, corespunzători tensiunilor în jurul tensiunii de prag (U_s). Măsurătorile au fost efectuate la o temperatură ambiantă de $20 \text{ }^\circ C$, respectiv, ridicată la $40 \text{ }^\circ C$.

O altă determinare necesară, obținută în baza caracteristicii curent-tensiune, este cea a coeficientului de neliniaritate α , care reflectă proprietățile electrice ce se așteaptă a fi asigurate de varistor [97]. Cu cât acest exponent va avea o valoare mai ridicată, se poate spune despre caracteristica de protecție a varistorului că se apropie de cea ideală.

Exponentul de neliniaritate se determină relativ simplu, observând că acesta reprezintă panta caracteristicii $I(U)$, pentru zona neliniară, în coordonate logaritmice:

$$I = KU^\alpha, \quad \text{care logaritmată devine:} \quad \ln(I) = \ln(K) + \alpha \ln(U) \quad (4.8)$$

Relația de mai sus reprezintă de fapt ecuația unei drepte în care α este panta dreptei.

Cum dreapta este determinată prin două puncte, vom considera două puncte de pe caracteristică, de coordonate (I_1, U_1) și (I_2, U_2) , de unde se va determina α :

$$\alpha = \frac{\ln(I_2) - \ln(I_1)}{\ln(U_2) - \ln(U_1)} = \frac{\ln \frac{I_2}{I_1}}{\ln \frac{U_2}{U_1}} = \frac{d \ln(I)}{d \ln(U)} \quad (4.9)$$

În mod convențional, cele două puncte ale caracteristicii necesare determinării lui α se aleg pentru densitățile de curent $J = 1$ și 10 mA/cm^2 . Pentru simplificarea măsurătorilor, am considerat pentru aceasta determinare curenții de la 1 și 10 mA .

4.4.2. Încercări în regim de impuls

Pentru instalațiile descrise în această lucrare, procedura de testare este mult mai simplă, fiind suficient un singur tip de încercare, anume impulsul de curent tip 8/20, în conformitate cu standardul european EN DIN VDE 0432 T.2.

Este de dorit ca, de exemplu, pentru varistoarele de 230 Vef , aplicând un impuls de tensiune de $1,5 \text{ kV}$ în valoare maximă, curentul să nu treacă de $1,5 \text{ kA}$ în valoare maximă. După aplicarea acestui curent, varistorul trebuie să nu se distruge nici prin străpungere dielectrică, nici prin ambalare termică [21].

În cazul aplicațiilor descrise în această lucrare s-au efectuat teste, în conformitate cu standardele descrise mai sus, în scopul verificării comportării acestora, pe instalațiile existente în dotarea Laboratorului „Génie Electrique” al Universității „Paul Sabatier” din Toulouse [84].

În Figura 4.11 se prezintă o vedere de ansamblu a generatorului de impuls, așa cum se află instalat la Laboratorul „Génie Electrique” al Universității „Paul Sabatier” din Toulouse.

Schema electrică a generatorului de impuls este prezentată în Figura 4.12.

Generatorul furnizează o undă de impuls biexponențială, în curent, de tip 8/20 μ s, standardizată conform CEI 60-2 și a tuturor celorlalte norme europene. Laboratorul este certificat și acreditat pe plan european pentru asemenea încercări.

Tensiunea la care se încarcă condensatorul de 180 μ F prezentat în Figura 4.11 este de cca. 2000 V c.c., valoarea maximă a tensiunii aplicate varistorului fiind ceva mai mică, între 1440 și 1500 V.

Durata de aplicare a undei fiind de ordinul zecilor de microsecunde, procesul poate fi considerat adiabatic, varistorul nu mai are timp să cedeze căldura în mediul ambiant. Întreaga energie a impulsului rămâne stocată în corpul varistorului, producând extrem de repede creșterea temperaturii acestuia.

Energia stocată în condensatorul de 180 μ F din Figura 4.12, încărcat la 2000 V în cazul majorității încercărilor noastre, este aplicată apoi varistorului, provocând încălzirea lui [2]. Putem spune fără a greși că pierderile în interiorul instalației sunt neglijabile [2]. Expresia acestei energii este dată de formula:

$$Q = \frac{C \cdot U^2}{2} \quad (4.10)$$

Cu valorile de mai sus ale parametrilor, va rezulta o energie de cca. 360 J. Această energie este sensibil mai mare decât cea acceptabilă și utilizată în dimensionare. Acest lucru este posibil, fiind vorba de o încercare nedistructivă la limită. Aplicarea unui impuls de asemenea energie asupra varistorului produce încălzirea acestuia peste valoarea de risc a ambalării termice.

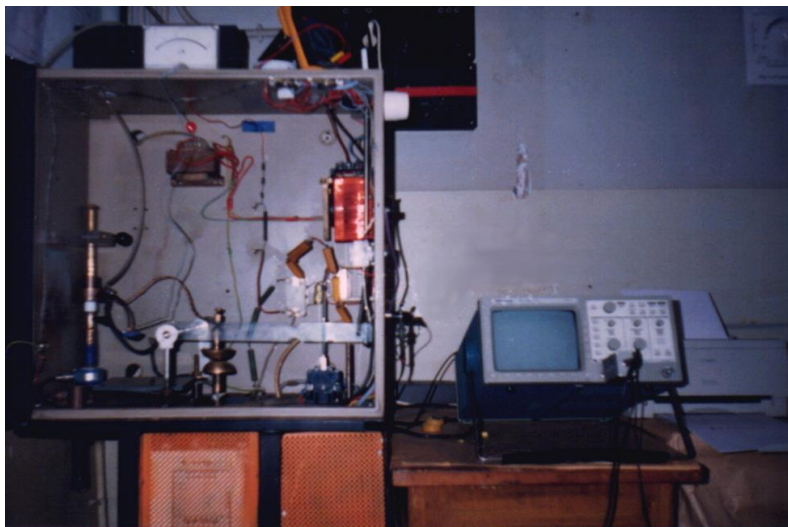


Fig. 4.11: Vedere de ansamblu a generatorului de impulsuri

Totuși, tensiunea de alimentare a rețelei revine imediat la valoarea nominală, iar varistorul, chiar în stare caldă, nu intră în ambalare termică. Evident, dacă impulsul se repetă la mai puțin de 2 minute (necesare răcirii), varistorul va fi distrus.

Pentru a surprinde exact atât valoarea cât și forma de undă a tensiunii aplicate, respectiv a curentului stabilit prin varistor s-a utilizat un osciloscop digital tip Tektronix TDS 310, cu două canale de achiziție [61]:

- Canalul 1, pentru achiziția tensiunii, printr-o sondă 1/1000;
- Canalul 2, pentru achiziția curentului, printr-o sondă 0,01 V/A.

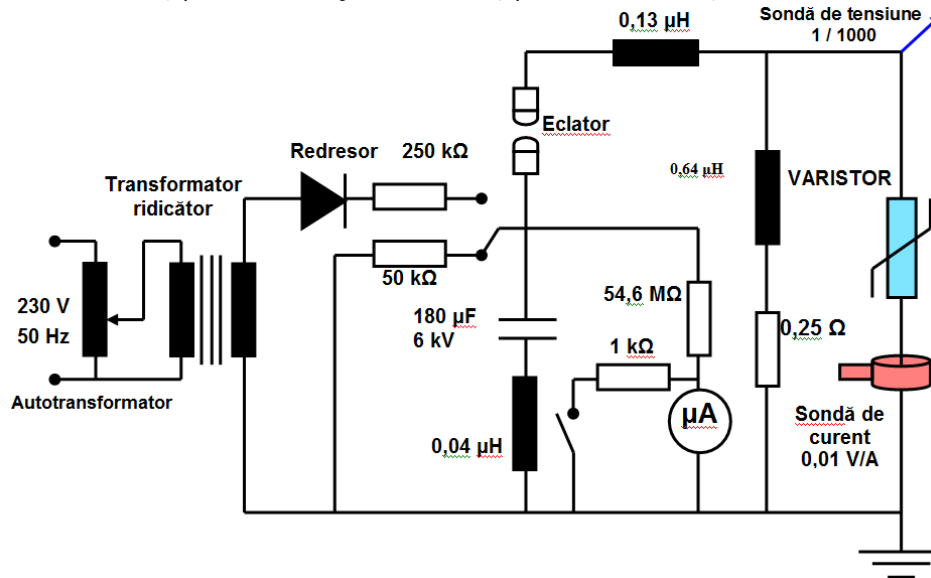


Fig. 4.12. Schema electrică a generatorului de impulsuri

Oscilogramele impulsurilor vor fi interpretate pentru calculul tensiunii reziduale, a valorii de vârf a curentului și pentru calculul capacității de absorbție în energie.

4.4.3. Măsurători privind gradul de uzură al varistoarelor

Înglobate în echipamentele de protecție, varistoarele supuse solicitărilor electrice intense suferă modificări ale proprietăților lor inițiale, care în anumite cazuri pot afecta substanțial capacitatea lor de a asigura protecția la supratensiuni.

Acest fenomen este agravat și de către factorii de mediu (temperatură, umiditate, presiune etc.). De aceea, pentru evaluarea gradului de uzură a unui varistor, se fac încercări de regim permanent inclusiv în camera climatică. O asemenea cameră climatică, aflată în dotarea L.G.E. Toulouse, este prezentată în Figura 4.13.

Deteriorarea varistoarelor (uzura) se reflectă în modificarea caracteristicii curent-tensiune, și mai ales a tensiunii de prag U_N .

Evaluarea gradului de uzură a unui varistor se face:

- De către fabricant, după primele încercări de lot (conform CECC 42000 Test 4.7, 4.20, 4.10.1, 4.10.2, 4.11, 4.12, 4.15, 4.18.1, C2.1, C2.2 etc.). Acestea sunt singurele încercări standardizate în acest domeniu;
- De către utilizator, ori de câte ori este nevoie, după aceleași standarde sau după norme proprii [13].



Fig. 4.13. Camera climatică

Criteriile de evaluare ale uzurii, sunt, după aceleași standarde:

- Variația tensiunii de prag raportată la valoarea de catalog:
În general $\left| \frac{\Delta U_N}{U_N} \right| \leq 10\%$, dar pentru unele solicitări mecanice: $\left| \frac{\Delta U_N}{U_N} \right| \leq 5\%$;
- Observarea vizuală (nu prezintă defecte vizibile și marcajul este lizibil).

În funcționarea varistorului, uzura se manifestă prin:

- Degradare (îmbătrânire);
- Distrugere.

Aspectele legate de degradarea în timp a varistoarelor nu vor fi tratate în prezenta lucrare, deoarece fac obiectul unor studii mai detaliate, din domeniul fiabilității și statisticii industriale.

4.5. Concluzii

Referitor la compoziția chimică a varistoarelor, se poate concluziona că aditivii pot fi împărțiți în două categorii: primii sunt compuși ai oxizilor ai căror cationi participă direct la formarea cristalelor elementare (Bi, Co, Mn), iar alții, care difuzează în interiorul cristalelor, asigurând performanțele electrice de nelinearitate ale varistoarelor.

Indiferent de tipul, forma sau domeniul de utilizare al varistoarelor, tehnologia lor de fabricație comportă aceleași faze ale procesului tehnologic, descrise succint în acest capitol. Tehnologia pusă la punct la L.G.E. Toulouse este una dintre cele mai performante din lume, la ora actuală.

În ceea ce privește tehnologia de fabricație a varistoarelor, se poate concluziona că un număr mare de factori pot influența calitatea varistorului și deci fabricația prezintă un grad ridicat de empirism. Dintre aceștia cei mai importanți sunt:

- Compoziția chimică a amestecului inițial de pulberi;
- Granulația pulberilor constituente;
- Temperatura tratamentelor termice;
- Profilul curbei tratamentelor termice;
- Modul de îmbrăcare al corpului varistorului;
- Proprietățile electrice ale pastei conductoare din care vor rezulta electrozii;

Găsirea variantei optime la toți acești factori, în mod empiric, va conduce în final la o caracteristică $I(U)$ cu un grad important de neliniaritate, necesar pentru satisfacerea cerințelor contradictorii de tensiune de prag cât mai înaltă și nivel de protecție cât mai scăzut.

Putem rezuma că, la ora actuală, se cunosc cu certitudine următoarele:

- Dimensiunile granulelor de ZnO nu sunt identice, dar, pentru un anumit material, statistic, ele pot fi grupate într-un anumit interval;
- Majoritatea parametrilor de material sunt bine determinați;
- Tipodimensiunile de varistoare sunt clar definite;
- Stabilitatea termică a varistoarelor, la care curentul este activat termic, poate fi îmbunătățită prin metode externe (radiatoare, răcire forțată, etc.);
- Căile de curent în interiorul varistorului sunt aproximativ paralele, ceea ce sugerează o uniformitate destul de mărită a materialului;
- Varistoarele pentru aplicații la joasă tensiune și în telecomunicații au o capacitate de absorbție redusă în energie, o capacitate electrică ridicată, precum și o neliniaritate redusă. Acest lucru a îngreunat utilizarea lor în diverse aplicații din domeniul electronicii și telecomunicațiilor;
- Rolul fiecărui element adițional este bine conturat. Totuși, se pot face o serie de noi studii privind proporțiile diferiților aditivi.

În schimb, următoarele aspecte se cunosc insuficient de bine:

- Posibilitatea adăugării de noi aditivi în compoziția chimică a varistoarelor, în scopul îmbunătățirii performanțelor acestora;
- Modalitatea de îmbunătățire a procesului tehnologic de fabricație al varistoarelor, sau, chiar conceperea de noi tehnologii;
- Corelațiile dintre diversele mecanisme de conducție și comportamentul fizic al varistoarelor de joasă tensiune;
- Cauza degradării ireversibile graduale (și, în general, mecanismele degradării reversibile și ireversibile);
- Cum se poate îmbunătăți stabilitatea termică a varistoarelor prin simpla modificare a compoziției chimice a acestora sau a procesului tehnologic de fabricație;

4.6. Contribuții personale

Dintre contribuțiile originale cele mai importante, aferente acestui capitol, amintim:

- Elaborarea de către autoare a mai multor serii de varistoare, utilizate ulterior pentru experimente, după rețeta și în cadrul Laboratorului "Génie Electrique" al Universității PAUL SABATIER din Toulouse (L.G.E.T.).
- Prezentarea în întregime a procesului tehnologic de fabricație a varistoarelor;
- Studiul influenței procesului de fabricație asupra proprietăților varistoarelor, pe baza bibliografiei din domeniu și a cunoștințelor acumulate în timpul stagiilor în cadrul L.G.E.T.;
- Analiza cauzelor care duc la uzura varistoarelor, în legătură directă cu comportamentul termic al acestora;
- Precizarea unor elemente de chimie și fizica materialelor în scopul de a evalua calitatea și performanțele varistoarelor;
- Sinteza normelor europene și internaționale privind fabricarea și calitatea varistoarelor.

5. STUDIUL INFLUENȚEI TEHNOLOGIEI DE FABRICAȚIE ASUPRĂ PROPRIETĂȚILOR ELECTRICE ALE VARISTOARELOR

5.1. Contextul studiului

Acest capitol își propune să realizeze un scurt studiu asupra influenței unor parametri de fabricație ai varistoarelor (temperatură și presiune de sinterizare) asupra parametrilor electrici ai acestora.

Înainte de a trece la măsurătorile propriu-zise trebuie precizat că, asemenea studiilor s-au mai făcut în trecut, dar nu pe materialele propuse în această lucrare.

Așa cum am mai precizat, încă din 1958, Kosman și Gesse din fosta URSS, au descoperit, pentru prima dată, proprietățile neliniare ale materialelor bazate pe ZnO, însă fără un prea mare ecou pe piața industrială, cercetările fiind efectuate în scopuri militare (protecția rețelelor electrice de putere sau de transmisiuni împotriva impulsului nuclear electromagnetic).

Abia în 1968, Matsuoka de la "Matsushita Electronic Components" a anunțat descoperirea efectului de varistor după multe cercetări efectuate pe contacte realizate între o ceramică semiconductoare (ZnO) și un metal (Argint).

La câțiva ani după publicarea descoperirii lui Matsushita, în 1970, principalele companii producătoare de echipamente pentru energetică s-au mobilizat pentru aceeași finalitate: aplicații diversificate pentru protecție, începând de la JT până la IT - General Electric Company, ABB, Meidensha Company (aceasta din urmă beneficiind de colaborarea cu Matsushita).

Cazul GECO este foarte sugestiv de relatat în acest sens:

- după ce Matsushita a anunțat în 1970 realizarea varistoarelor pe bază de ZnO, GECO se lansează în 1971 în cercetarea și dezvoltarea de materiale, prin soluționarea succesivă a problemelor legate de: neliniaritatea varistorului, stabilitatea sub tensiune continuă și alternativă, alegerea electrozilor și acoperirea varistoarelor pentru a preveni conturnarea acestora; această muncă a durat 5 ani;
- la sfârșitul lui 1976, GECO a început să producă descărcătoare pentru rețele de curent alternativ de la 10 la 600 kV ;
- primul descărcător cu ZnO de curent alternativ - 588 kV, fără eclatoare, este instalat pentru prima dată în sistemul ITAIPU- Brazilia.

Similar cu aceste eforturi de dezvoltare, cercetările au continuat cu tărie în scopul înțelegerii mecanismului de conducție din acest tip de material, al corelării între unele elemente de impurificare și proprietățile electrice ale materialului.

Este foarte dificil de estimat exact aportul economic al varistoarelor bazate pe ZnO, dar se poate preciza cu exactitate că, în prezent, numai firma inventatoare, Matsushita Electric Co, fabrică cca. 1,2 miliarde unități/an, de unde putem trage concluzia că vorbim de o piață pe care se vehiculează miliarde de USD, într-o continuă expansiune cantitativă (odată cu obligativitatea, în unele țări, a montării echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor la consumatorul final).

Alți producători cu tradiție care activează pe această piață sunt: TDK-EPCOS, Harris, ABB, General Electric Co., Soule, Siemens, Raychem, VARSI (Iskra), LCC-Thomson. Dintre aceștia, numai VARSI produce efectiv varistoare în UE, la Ljubljana, Slovenia, pentru toate nivelele de tensiune. Pe lângă acești producători cu tradiție, numai în China au apărut cca. 20 de alte companii, mai ales în zonele economice libere, care produc varistoare mai mult sau mai puțin omologate, după tehnologii, în mare parte preluate legal sau ilegal de la giganții de pe piață.

Această expansiune este, în primul rând cantitativă, nu și calitativă. Tehnologiile de fabricație ale varistoarelor, inclusiv în cazul marilor producători, sunt aceleași, înghețate în timp, de 20 de ani.

În anii '80 au apărut cca. 80 articole/an în reviste științifice, având ca subiect varistoarele cu ZnO, pentru a se stabili (în mod curent) la cca. 40 articole/an în anii 1990-2000 și la cca. 15-10 în prezent.

Chiar dacă varistoarele pe bază de oxizi metalici sunt departe de a fi perfecte, cercetările în acest domeniu s-au redus ca amploare, datorită, în primul rând, consumatorului de varistoare, anume industria producătoare de aparate și echipamente de protecție împotriva supratensiunilor care este foarte lentă și inertială.

O altă tendință des întâlnită în practica economică este refuzul montării unor varistoare care costă câțiva cenți, în scopul protejării unor echipamente de sute, mii, zeci și sute de mii de Euro/USD. Veniturile marilor companii multinaționale din sectorul electric/electronic/IT/electrocasnic, obținute din service și post-garanție, precum și din vânzarea unor aparate noi în locul celor distruse de supratensiuni, sunt uriașe, putând fi reduse substanțial dacă vor comercializa aparate protejate. Această tendință se regăsește și în sectorul automotive, unde prezența unor varistoare pe autovehicule ar salva computerele și aparatajul de bord, în cazul unor defecțiuni la alternator sau aprindere.

De aceea, cercetările în acest domeniu stagnează la o saturație aparentă. Nici chiar producătorii de varistoare nu sunt interesați în a le face mai performante. Conceperea varistoarelor cu mare capacitate de absorbție în energie stagnează de mulți ani. În loc să cumpere câteva varistoare având performanțele actuale, care să populeze diverse nivele de protecție în rețele sau aparate, producătorii de echipamente de protecție ar cumpăra unul, două sau trei varistoare performante (care vor avea cam același nivel de preț), ceea ce înseamnă pierderi clare pentru producătorul de varistoare. Mai mult chiar, producătorul de varistoare, descărcătoare sau echipamente de protecție împotriva supratensiunilor (ABB, Siemens, General Electric, Matsushita) produce și transformatoare, întreruptoare și alte echipamente electrice, sau, uneori, electronice care ar fi prea protejate, prin intermediul unor echipamente relativ ieftine, care au o cotă redusă de piață și profit în cadrul companiei, generând astfel diminuarea profitului prin creșterea unei piețe cu cotă mică, ce generează scăderea unei piețe cu cotă mare [31].

Consumatorul final de electricitate și de aparatură electrică/electronică (casnic, industrial, birouri) este, prin urmare, cel mai interesat în achiziția și montarea de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor, acesta neștiind, totuși, care sunt riscurile la care se expune, crezând că rețeaua electrică este protejată, nefiind un factor mobilizator al pieții.

În consecință, cercetarea fundamentală în acest domeniu, la ora actuală, este realizată în primul rând în sectorul academic (universități, institute, etc.) și mai puțin în sectorul industrial, această situație fiind clar întâlnită începând cu anii 2000, până în prezent.

În acest context se înscrie și prezentul studiu [34].

5.2. Materialele utilizate

Acest studiu a fost realizat de către autoare, în cadrul laboratorului LAPLACE – Génie Electrique al Universității PAUL SABATIER din Toulouse, utilizând echipamentele și aparatele din dotarea laboratorului, cu sprijinul colectivului de ingineri ai L.G.E.T., care și-au câștigat un renume internațional în domeniul cercetării materialelor varistoare [64].

Intr-un varistor cu ZnO, procentul cel mai mare de material este de peste 90% (concentrație molară) ZnO (peste 80% concentrație masică) și compoziția este echilibrată prin adăugarea de alti oxizi metalici.

Așa cum am mai precizat, se poate adăuga un număr de diferiți oxizi suplimentari, folosiți pentru realizarea proprietăților materialului varistor, cum ar fi cei ai: Bi, Pr, Ba, Sr, La, Co, Mn, Ni, Cr, Sb, Si, B, Ti [68].

Varistoarele pe baza de ZnO sunt realizate, în general, printr-un proces convențional folosit și la fabricarea ceramicelor.

Oxizii adiționali utilizați pentru impurificare ("dopare") în formarea pudrei cu dimensiuni de câțiva microni, sunt cântăriți și amestecați cu oxidul de zinc prin intermediul bilelor de măcinare. Durata acestei operații este de câteva ore în mediul umed, cu adăugare de produse organice precum lianți și lubrifianți care să faciliteze operațiile următoare. Această ultimă operație permite obținerea unei pudre cu "sferoide" de 100 μm diametru. Pudra este presată într-o matriță cu o formă corespunzătoare, iar mostrele obținute sunt apoi sinterizate la 1000-1300 °C. Această operație este foarte importantă, deoarece ea asigură dezvoltarea ("creșterea") cristalină a granulelor de ZnO și formarea microstructurii de care depind proprietățile electrice ale varistorului.

Materialele utilizate sunt cele descrise în Capitolul 4.

Compoziția chimică originală a unui varistor fabricat după tehnologia pusă la punct de către L.G.E. Toulouse, după terminarea tuturor operațiunilor de fabricație este dată în tabelul 5.1, pentru materialul care are 2 oxizi aditivi [67].

Componenta	Compoziția procentuală [% molare]	Cantitate la 10 g produs [g]	Masa molară [g]
ZnO	99,0	9,6682	81,37
Bi ₂ O ₃	0,5	0,2796	496,96
MnO ₂	0,5	0,0522	86,94

Tabelul 5.1. Compoziția în procente molare a materialului cu 2 oxizi aditivi

Componenta	Compoziția procentuală [% molare]	Cantitate la 10 g produs [g]	Masa molară [g]
ZnO	97,0	9,117	81,37
Bi ₂ O ₃	0,5	0,269	496,96
MnO ₂	0,5	0,050	86,94
Co ₃ O ₄	0,5	0,139	240,80
Cr ₂ O ₃	0,5	0,088	151,99
Sb ₂ O ₃	1,0	0,337	291,50

Tabelul 5.2. Compoziția în procente molare a materialului cu 5 oxizi aditivi

După cum am precizat anterior este diferită de cea inițială datorită volatilizării unor compuși în timpul procesului tehnologic. Cantitățile masice reale rămase în urma procesului tehnologic au fost prezentate în capitolul anterior.

Aceste compoziții chimice sunt noi și originale, realizate în scopul de a oferi o variantă simplă de fabricație a unui varistor, ușor de reprodus de către orice producător de asemenea piese electronice.

5.3. Influența temperaturii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale materialelor varistoare

Parametrii procesului de fabricație al varistoarelor sunt extrem de importanți asupra performanțelor acestora. Totuși, în dorința de a simplifica tehnologia de fabricație, mulți producători de varistoare, mai ales companiile fără tradiție și suport de cercetare-dezvoltare, ignoră complet multe aspecte legate de acești parametri.

Pentru măsurători s-a utilizat instalația pentru încercări în curent continuu, descrisă în capitolele anterioare.

Un prim set de măsurători vizează varistoarele realizate din cele două materiale descrise mai sus (cu 2 și cu 5 oxizi aditivi), dar, care au fost sinterizate la temperaturi diferite. Influența temperaturii de sinterizare nu a fost luată, în general, în calcul, majoritatea fabricantilor de varistoare preluând valori constante, de cca. 1200-1300 grade Celsius pentru sinterizare, valori preluate din zona ceramicilor uzuale, aplicate ca atare și pentru ceramicile semiconductoare.

Varistoarele utilizate, sinterizate la o presiune de 500 kgf/cm², au fost:

- cu 2 oxizi aditivi, 7 varistoare sinterizate la 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C (Fig.5.1);
- cu 5 oxizi aditivi, 7 varistoare sinterizate la 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C (Fig.5.2);

Aceste temperaturi au fost menținute, în cuptorul programabil din Fig.4.6. în conformitate cu graficul de încălzire din Fig.4.7., cca. o oră, restul parametrilor ciclului termic sau ai procesului tehnologic de fabricație nefiind modificați. Singura modificare a fost, prin urmare, valoarea temperaturii de sinterizare.

S-au folosit varistoare având diametrul final de 30 mm (fără izolație) și grosimea (înălțimea) finală de cca. 3 mm. Aceste varistoare au fost realizate utilizând tehnica din dotarea L.G.E.Toulouse. S-a încercat menținerea aceleiași înălțimi, prin compensarea cu cca. 5-10% (adăugarea de material amestec suplimentar) pentru varistoarele care sunt realizate prin sinterizare la peste 1250 de grade Celsius.

Problema pierderilor de masă (prin descompunerea și vaporizarea unor componente) rămâne un aspect important pentru tehnologia de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici.

În Fig. 5.3. prezentăm graficul pierderilor de masă, ca urmare a expunerii materialului varistor la diverse temperaturi de sinterizare. Observăm că, situația cea mai defavorabilă se întâlnește în cazul materialului cu 5 oxizi aditiv, datorită unei instabilități chimice mai accentuate.

Masele reale ale amestecului au fost detaliate în capitolele anterioare, de mare interes pentru fabricat fiind cantitatea inițială suplimentară care trebuie adăugată pentru a compensa pierderile.

Remarcăm o diferență constantă de cca. 5-7% între pierderile masice ale materialului cu 2 oxizi aditivi și cele ale materialului cu 5 oxizi aditivi, din motivele descrise anterior. Această caracteristică trebuie avută în vedere în situația producției de serie a varistoarelor cu 5 oxizi aditivi, mai ales, unde va fi necesară realizarea unui amestec de sinterizare ceva mai voluminos decât ar trebui.

Seriile de varistoare utilizate sunt prezentate în Fig.5.1. (cele cu 2 oxizi aditivi), respectiv în Fig.5.2. (cele cu 5 oxizi aditivi).



Fig.5.1. Varistoare cu 2 oxizi aditivi, sinterizate la temperaturi diferite



Fig.5.2. Varistoare cu 5 oxizi aditivi, sinterizate la temperaturi diferite

În fiecare fotografie, pe unul dintre varistoare sunt lipite cablurile de legătură, care îl conectează la instalația de testare în polarizare.

Toate aceste varistoare au fost realizate artisanal, inclusiv depunerea de metalizare pe cele două fețe precum și acoperirea laterală cu rășină epoxidică albastră. Pe ele se pot vedea scrise cu creionul valorile temperaturii de sinterizare.

Observăm că, dacă nu am cunoaște procesul lor de fabricație, toate aceste 14 varistoare ar fi asemănătoare.

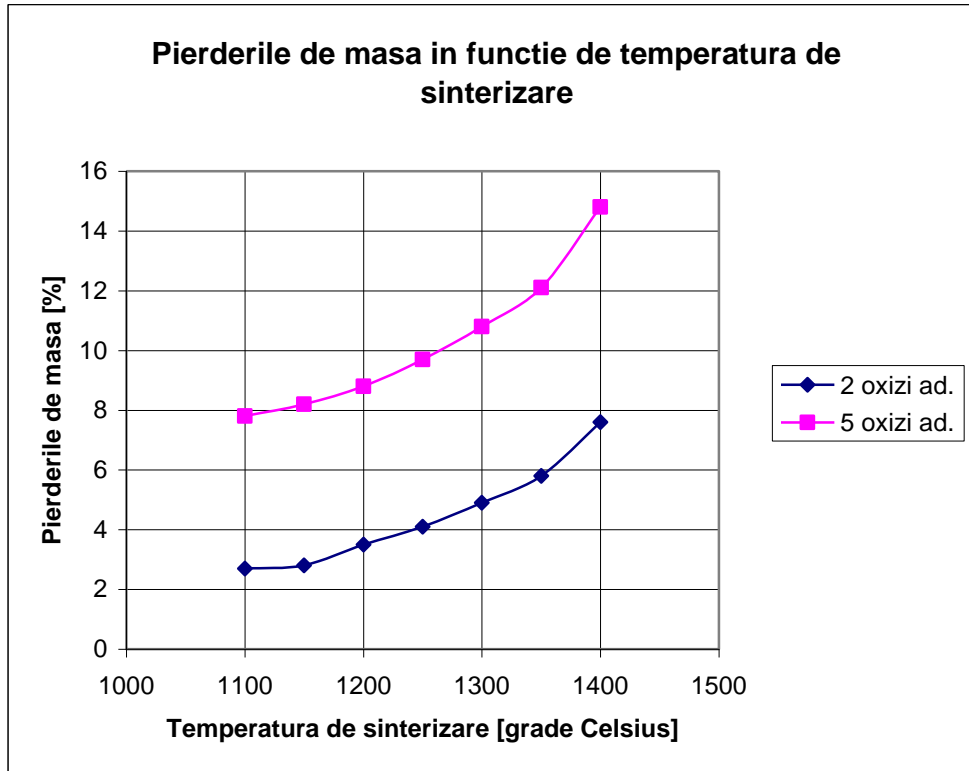


Fig.5.3. Dependența pierderilor de masă în funcție de temperatura de sinterizare

Înainte de a trece la partea de încercări electrice, trebuie subliniat că aspectele legate de determinarea masei inițiale de amestec de oxizi sunt extrem de importante pentru fabricantul de varistoare.

Mecanismele fizico-chimice care duc la formarea structurii cristaline a varistorului nu sunt deloc elucidate nici în prezent, iar teoriile care țin de chimia silicaților sau fizica corpurilor solide nu reușesc să explice nici în mică parte procesul de sinterizare al varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici.

De exemplu, prezența MnO_2 favorizează formarea unor compuși intermediari care fixează Bi_2O_3 , evitând pierderea acestuia prin vaporizare, chiar la temperaturi ridicate de coacere (sinterizare).

De aceea cei doi oxizi trebuie utilizați împreună, în orice structură chimică aferentă fabricației varistoarelor, în proporții care trebuie stabilite corect, dar trebuie să fie stoechiometric egale.

Datorită numeroșilor parametri care intervin, fabricarea varistoarelor rămâne, în consecință, o succesiune de operații mai mult empirice. Din punct de vedere ingineresc, acest empirism poate fi util, până la elaborarea unei tehnologii eficiente, modelele științifice urmând a fi dezvoltate ulterior.

Ameliorarea proprietăților electrice ale varistoarelor se poate face atât prin optimizarea concentrației fiecărui constituent, cât și prin modificarea parametrilor ciclului termic de sinterizare.

Această influență a parametrilor ciclului de sinterizare asupra caracteristicilor electrice urmează a fi studiată în continuare.

În Fig. 5.4. este prezentată influența temperaturii de sinterizare asupra curentului de scurgere I_F , măsurat la tensiunea de 320 V în curent continuu, aceasta fiind considerată tensiunea nominală pentru un varistor de 230 Vef. în alternativ.

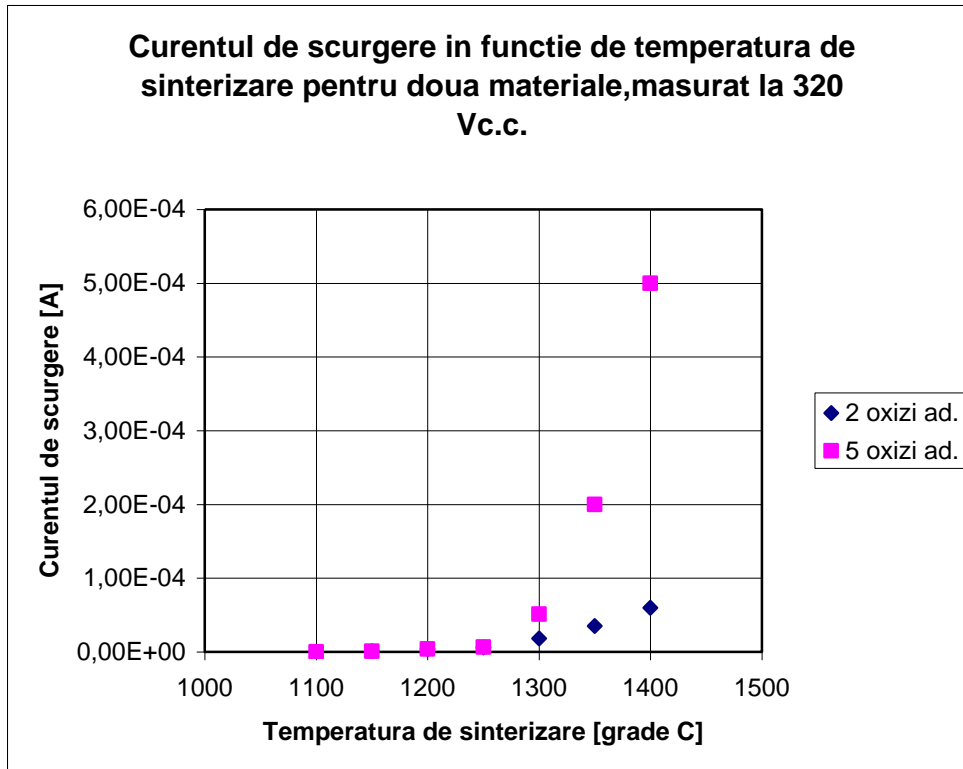


Fig. 5.4. Influența temperaturii de sinterizare asupra curentului de scurgere

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.4., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru varistoarele sinterizate între 1100 și 1250 grade Celsius, curentul de scurgere este aproximativ același, indiferent de numărul de oxizi aditivi;
- Pentru varistoarele sinterizate de la 1300 la 1400 grade Celsius, curentul de scurgere începe să crească, ajungând la valori semnificative pentru cele obținute la 1400 grade Celsius, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Această creștere a curentului de scurgere în regim permanent este agravată în situația varistoarelor cu 5 oxizi aditivi, care, devin, evident, mai sensibile, lucru nu neapărat benefic;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al curentului de scurgere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor.
- Sinterizat la cca. 1300 grade Celsius, materialul varistor cu 5 oxizi aditivi este ușor mai sensibil.

În Fig. 5.5. este prezentată influența temperaturii de sinterizare asupra tensiunii de deschidere U_D , măsurată pentru un curent continuu de 1 mA.

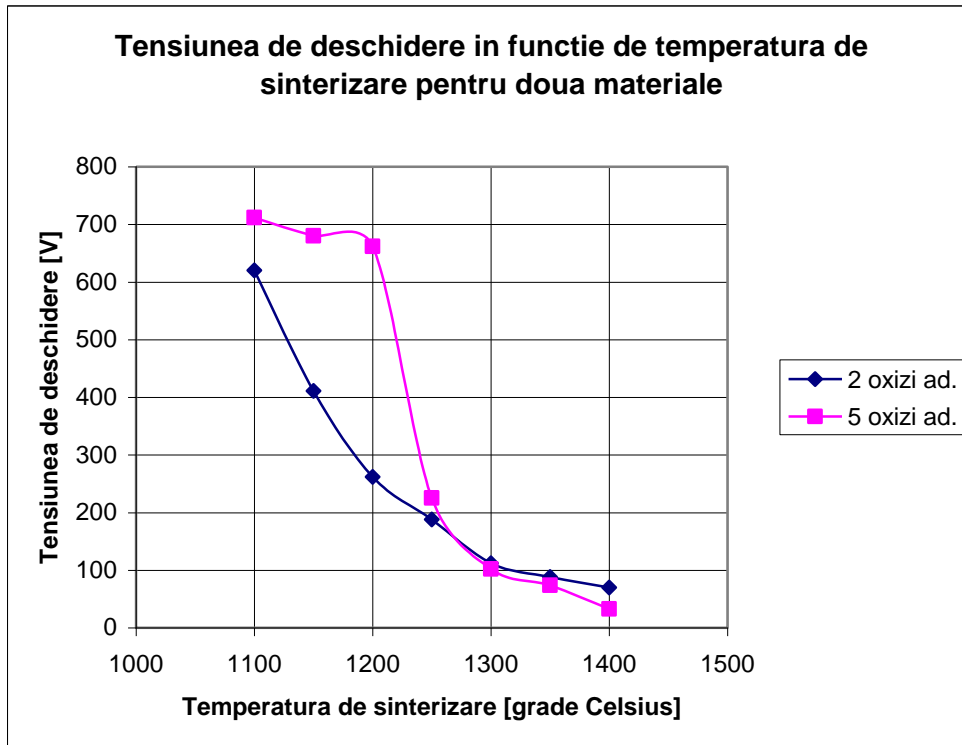


Fig.5.5. Influența temperaturii de sinterizare asupra tensiunii de deschidere pentru cele două materiale cu 2 și 5 oxizi aditivi

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.5., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru varistoarele sinterizate între 1250 și 1400 grade Celsius, tensiunea de deschidere este aproximativ aceeași, indiferent de numărul de oxizi aditivi;
- Pentru varistoarele sinterizate de la 1250 la 1400 grade Celsius, tensiunea de deschidere începe să scadă, ajungând la valori reduse pentru cele obținute la 1400 grade Celsius, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefic în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Această scădere a tensiunii de deschidere în regim permanent este agravată în situația varistoarelor cu 5 oxizi aditivi, care, devin, evident, mai sensibile, lucru nu neapărat benefic;
- În acest caz, temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, este de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor.
- Sinterizat la cca. 1300 grade Celsius și chiar mai mult, materialul varistor cu 5 oxizi aditivi este ușor mai sensibil.

Analizând aceste grafice, putem trage o concluzie imediată, anume că o temperatură optimă pentru sinterizare este cea de cca. 1300 °C.

Evident, amestecul cu 5 oxizi aditivi este mai sensibil și mai eficient, dacă este procesat la această temperatură. Amestecul cu 2 oxizi are proprietăți surprinzător de bune, dar nu se pretează pentru varistoare de precizie, cel mult pentru aplicațiile la medie și înaltă tensiune. În schimb, un varistor cu 2 oxizi aditivi este mai ușor de realizat, datorită operațiilor chimice, evident, mai reduse ca amploare și nu în ultimul rând, datorită pierderilor masice mai reduse, chiar neglijabile. Prin urmare putem ignora acest aspect la prepararea amestecului inițial.

În schimb varistoarele cu 5 oxizi aditivi au pierderi masice considerabile, care cresc odată cu scăderea înălțimii d a acestora [35].

Pentru studiul acestor pierderi masice, s-au realizat câte 4 varistoare cu 5 oxizi aditivi având grosimi finale $d = 2,3,4,5$, mm (cu o toleranță ușoară) și diametre standard de 30 mm, sinterizate la diverse temperaturi (1100, 1150, 1200, 1250, 1300, 1350, 1400), deci în total 28 varistoare (4 grosimi x 7 temperaturi de sinterizare).

Pierderea masică a fost verificată utilizând aceeași balanță electronică. Rezultatele sunt prezentate în Fig.5.6.

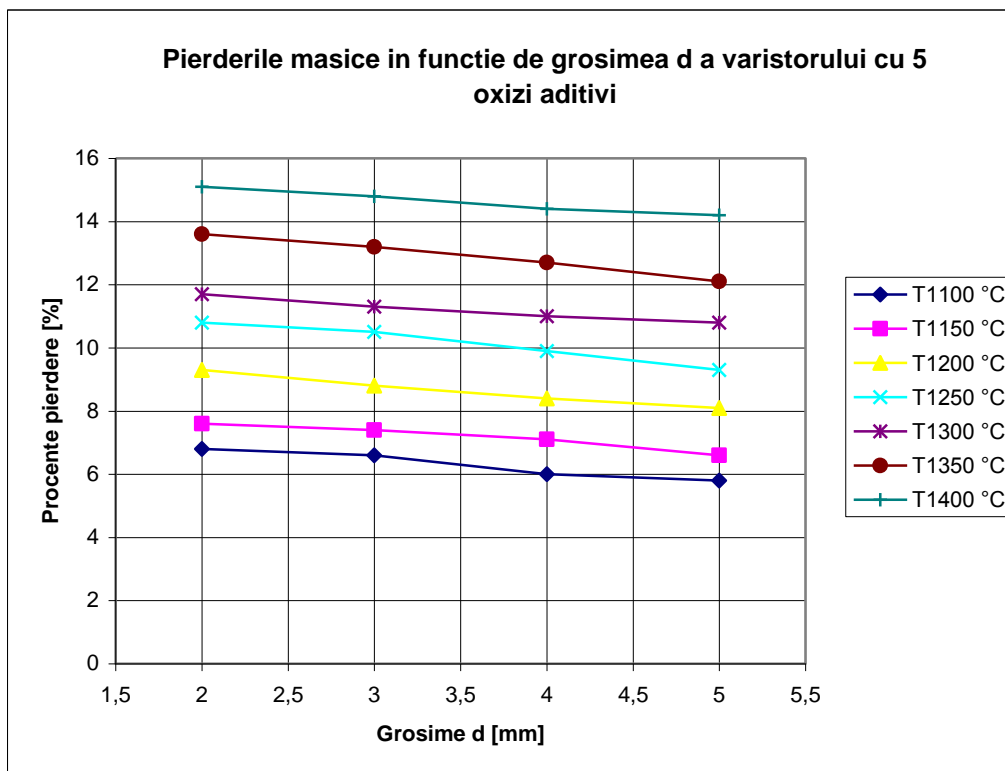


Fig 5.6. Pierderile masice (în procente) în funcție de grosimea varistoarelor printru un material cu 5 oxizi aditivi, pentru diverse temperaturi de sinterizare

Pentru temperatura de sinterizare luată în calcul (1300 grade Celsius) regăsim valorile anterioare pentru înălțimea de 3 mm, care corespund unor pierderi de cca. 11-12%, care sunt destul de semnificative.

Observăm o dependență aproape liniară a creșterii pierderilor în funcție de grosimea finală a varistorului, cu cât varistorul este mai gros (înalt), pierderile masice se reduc.

În dreptul valorii de cca 5 mm grosime, pierderile ating o saturație, sub care nu mai pot fi reduse, indiferent de creșterea grosimii varistorului. Acest aspect este util în construcția varistoarelor pentru domeniile de înaltă tensiune.

În situația varistoarelor subțiri, destinate a funcționa la tensiuni reduse, pierderile masice sunt mari, prin urmare trebuie luate foarte atent în considerare, pentru a nu periclita celelalte proprietăți ale varistorului final.

Din punct de vedere fizico-chimic, vinovați de pierderile masice suplimentare se fac oxizii aditivi suplimentari, care formează diverse structuri chimice stabile sau instabile, care se descompun sau se volatilizează la temperaturi înalte.

În mod evident, pe măsură ce temperatura de sinterizare a amestecului este mai mare, pierderile masice cresc, de aceea, temperatura de cca. 1300 grade reprezintă o bună referință pentru procesul de sinterizare. Acest lucru urmează a fi determinat și prin măsurătorile ulterioare.

Măsurătorile au fost raportate la masa inițială de amestec, procente care se pierd trebuie adăugate sub forma unor procente masice suplimentare de amestec final, chiar dacă nu toți oxizii din amestec sunt vinovați de această pierdere, întâmplător concentrația lor făcând acest lucru posibil (compensarea pierderii prin procente amestec inițial).

Deci, o primă concluzie este că temperatura optimă de sinterizare este în jurul a 1300 grade Celsius.

Acest lucru urmează a fi verificat, mai ales în situația varistoarelor cu 5 oxizi aditivi. Următorul set de măsurători va lua în considerare numai proprietățile electrice ale materialului cu 5 oxizi aditivi.

Se va încerca o caracterizare totală a materialului din punct de vedere al proprietăților electrice, în scopul formulării unor concluzii privind eficiența acestuia din punct de vedere electric.

Pentru măsurători s-au folosit aceleași varistoare cu diametrul de 30 mm, grosimea lor fiind de 3 mm, destinate aplicațiilor la tensiunea alternativă de 230 Vef, folosite și la măsurătorile anterioare, anume:

- Varistoare cu 5 oxizi aditivi, 7 varistoare sinterizate la 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C;

Cu aceste varistoare se va realiza trasarea caracteristicilor curent tensiune pentru fiecare în parte, precum și trasarea variației coeficientului de neliniaritate.

Aceste proprietăți sunt considerate ca fiind esențiale pentru caracterizarea materialului varistor. Scopul întregului demers a fost de a identifica influența temperaturii asupra celui mai bun material luat în considerare.

Din rațiuni de dimensiuni ale aparatului de încercare din dotarea Laboratorului LAPLACE L.G.E.T., s-a optat pentru realizarea și încercarea unor varistoare tip disc pentru joasă tensiune, cele cilindrice, pentru înaltă tensiune fiind mai dificil de încercat. În definitiv, ceea ce interesează sunt proprietățile de material, care nu sunt influențate prea mult de dimensiunea piesei varistor realizată din acel material. Toate încercările au fost realizate utilizând aparatul descris anterior, în conformitate cu normativele și procedurile de încercare standardizate.

În Fig.5.7. este prezentată familia de caracteristici curent-tensiune obținute prin aceste încercări, având ca parametrii temperaturile de sinterizare. Încercările au fost făcute între 50 și 400 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

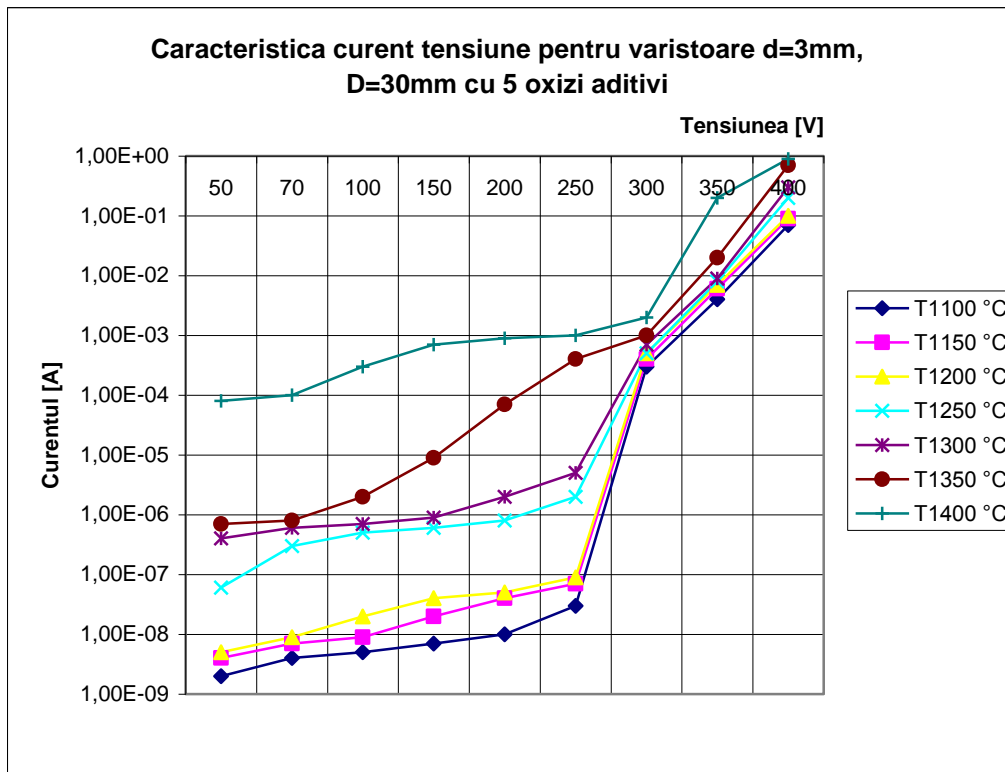


Fig.5.7. Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 5 oxizi aditivi, în funcție de temperatura de sinterizare a fiecărui eșantion

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.7., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru varistoarele sinterizate între 1300 și 1400 grade Celsius, caracteristica curent-tensiune este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Remarcăm că între caracteristicile materialelor sinterizate la 1100 grade Celsius și cele la 1400 grade Celsius există o distanță enormă, de 4 ordine de mărime, distanță care se reduce spre final, după 300 Vcc, odată cu deschiderea varistorului. Acest lucru trebuie luat în considerare doar dacă dorim ca sensibilitatea varistorului să fie ridicată;
- Regăsim ca valabilă afirmația anterioară, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de temperatura la care au fost sinterizate varistoarele;

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor.

În Fig.5.8. este prezentată familia de caracteristici ale variației coeficientului de neliniaritate în funcție de tensiune, obținute prin aceste încercări, având ca parametri temperaturile de sinterizare. Încercările au fost făcute între 50 și 500 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

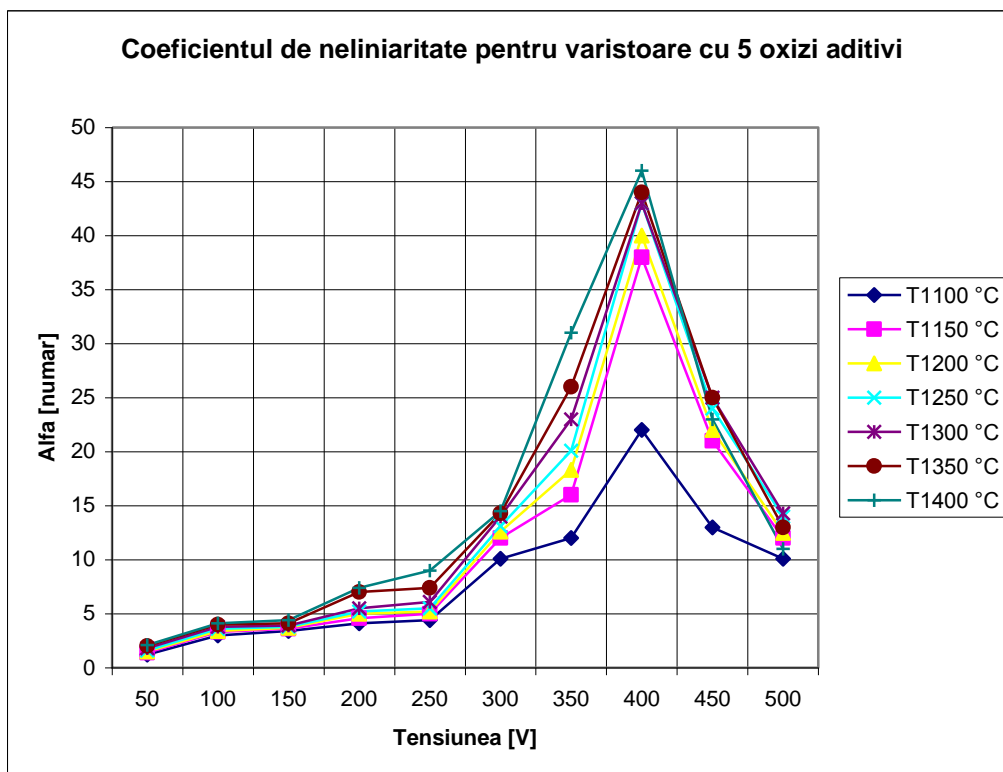


Fig.5.8. Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 5 oxizi aditivi, având diverse temperaturi de sinterizare

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.8., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru varistoarele sinterizate între 1300 și 1400 grade Celsius, caracteristica coeficientului de neliniaritate este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;

- Neliniaritatea crește semnificativ în jurul tensiunii de deschidere (de cca. 315Vcc) și are un maxim în jurul a 430-450 Vcc pentru toate varistoarele;
- Valoarea acestui maxim variază de la cca. 23 la cca. 45, cu o mare dispersie pentru cele două temperaturi;
- După maxim, neliniaritatea scade până ajunge la valori de 10-15;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de temperatura la care au fost sinterizate varistoarele;
- Neliniaritatea este redusă și apropiată ca valoare în cazul tensiunilor mici, sub cea de deschidere;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunea de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor, pe fondul unei neliniarități de peste 40, ceea ce este perfect în exploatare.

Pentru a realiza tabloul complet al influenței temperaturii de sinterizare asupra parametrilor electrice ai varistoarelor, este de actualitate și studiul efectuat asupra varistoarelor realizate din materialul cu 2 oxizi aditivi.

Chiar dacă acest material este considerat ca fiind de mai proastă calitate și într-o formă mai brută, el poate fi utilizat cu succes în structura varistoarelor destinate la funcționarea la medie și înaltă tensiune, acolo unde sensibilitatea la tensiuni sub valoarea de deschidere nu contează prea mult.

Așadar, caracterizarea materialelor varistoare trebuie făcută în ambele situații, deoarece fiecare material poate fi util într-o anumită aplicație, fără a clasa drept inutile anumite combinații.

Pentru măsurători s-au folosit aceleași varistoare cu diametrul de 30 mm, grosimea lor fiind de 3 mm, destinate aplicațiilor la tensiunea alternativă de 230 Vef, folosite și la măsurătorile anterioare, anume:

- Varistoare cu 2 oxizi aditivi, 7 varistoare sinterizate la 1100°C, 1150°C, 1200°C, 1250°C, 1300°C, 1350°C, 1400°C;

Cu aceste varistoare se va realiza trasarea caracteristicilor curent-tensiune pentru fiecare în parte, precum și trasarea variației coeficientului de neliniaritate.

Aceste proprietăți sunt considerate ca fiind esențiale pentru caracterizarea materialului varistor. Scopul întregului demers a fost de a identifica influența temperaturii asupra celui de-al doilea material luat în considerare.

Din rațiuni de dimensiuni ale aparatului de încercare din dotarea Laboratorului LAPLACE L.G.E.T., s-a optat pentru realizarea și încercarea unor varistoare tip disc pentru joasă tensiune, cele cilindrice, pentru înaltă tensiune fiind mai dificil de încercat. În definitiv, ceea ce interesează sunt proprietățile de material, care nu sunt influențate prea mult de dimensiunea piesei varistor realizată din acel material. Toate încercările au fost realizate utilizând aparatul descris anterior, în conformitate cu normativele și procedurile de încercare standardizate.

Nu s-a mers până la ambalarea termică a varistoarelor, încercările terminându-se destul de repede după atingerea tensiunii de deschidere, în scopul menținerii funcționale a acestora.

În Fig.5.9. este prezentată familia de caracteristici curent-tensiune obținute prin aceste încercări, având ca parametri temperaturile de sinterizare. Încercările au fost făcute între 50 și 400 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

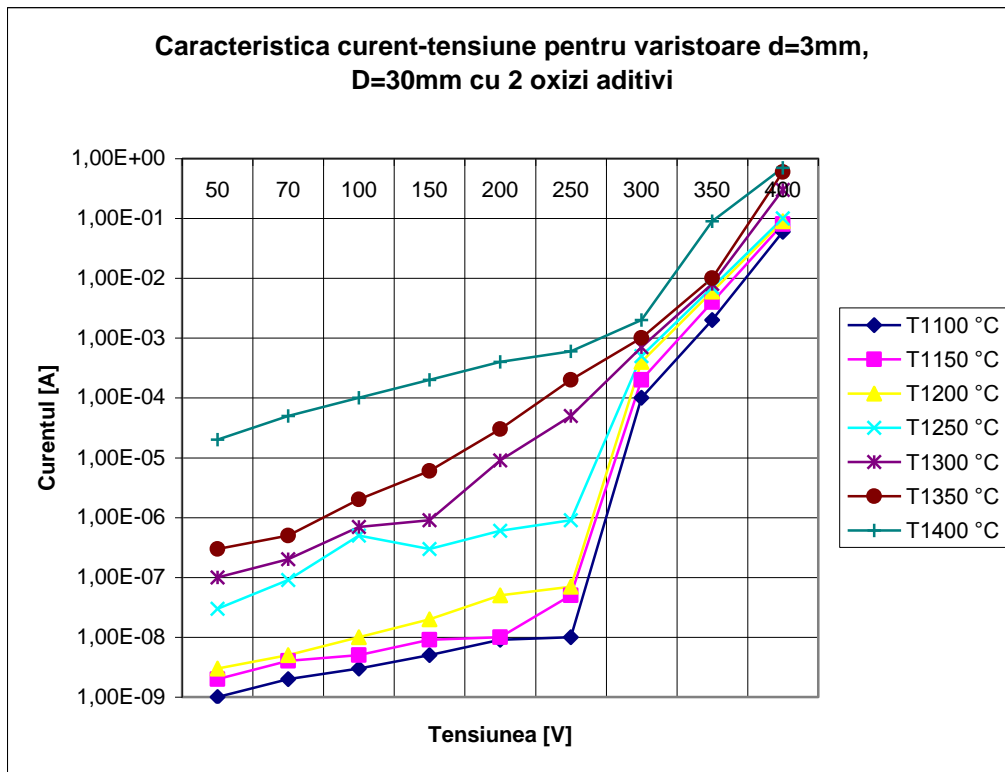


Fig.5.9. Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi, în funcție de temperatura de sinterizare a fiecărui eșantion

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.9., putem formula următoarele concluzii:

- Față de varistoarele cu 5 oxizi aditivi, remarcă o coborâre ușoară a tuturor caracteristicilor, ceea ce confirmă într-adevăr, existența unor performanțe electrice ușor mai reduse;
- Pentru varistoarele sinterizate între 1300 și 1400 grade Celsius, caracteristica curent-tensiune este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Între caracteristicile materialelor sinterizate la 1100 grade Celsius și cele la 1400 grade Celsius există o distanță enormă, de 4 ordine de mărime, distanță care se reduce spre final, după 300 Vcc, odată cu deschiderea varistorului. Acest lucru trebuie luat în considerare doar dacă dorim ca sensibilitatea varistorului să fie ridicată;
- Regăsim ca valabilă afirmația anterioară, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;

- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de temperatura la care au fost sinterizate varistoarele;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunea de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor.

În Fig.5.10. este prezentată familia de caracteristici ale variației coeficientului de neliniaritate în funcție de tensiune, obținute prin aceste încercări, având ca parametrii temperaturile de sinterizare. Încercările au fost făcute între 50 și 500 V, pentru varistoarele cu doi oxizi aditivi, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

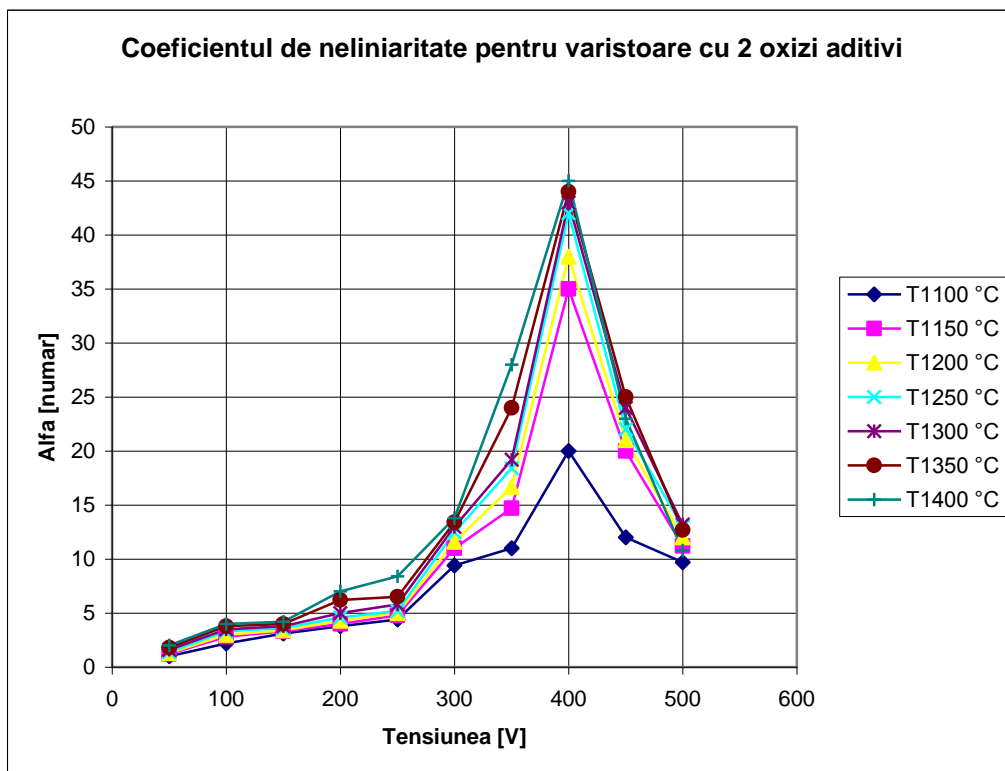


Fig.5.10. Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 2 oxizi aditivi, având diverse temperaturi de sinterizare

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.10., putem formula următoarele concluzii:

- Toate caracteristicile omoloage sunt sub caracteristicile materialului mai elaborat, având 5 oxizi aditivi, lucru care era previzibil. Totuși, diferența de performanțe de neliniaritate nu este chiar atât de pronunțată, fiind în medie de cca. 2-3 unități;

- Pentru varistoarele sinterizate între 1300 și 1400 grade Celsius, caracteristica coeficientului de neliniaritate este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea temperaturii de sinterizare, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Neliniaritate crește semnificativ în jurul tensiunii de deschidere (de cca. 315Vcc) și are un maxim în jurul a 430-450 Vcc pentru toate varistoarele;
- Valoarea acestui maxim variază de la cca. 23 la cca. 45, cu o mare dispersie pentru cele două temperaturi;
- După maxim, neliniaritatea scade până ajunge la valori de 10-15;
- Aceste valori rămân stabilizate în continuare, indiferent de creșterea tensiunii;
- Prin urmare, maximum neliniarității rămâne situat în jurul tensiunii de deschidere a varistorului;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de temperatura la care au fost sinterizate varistoarele;
- Neliniaritatea este redusă și apropiată ca valoare în cazul tensiunilor mici, sub cea de deschidere;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatarea lor, pe fondul unei neliniarități de peste 40, ceea ce este perfect în exploatare.

Pentru a realiza o comparație totală între cele două materiale, fără a îngreuna inutil graficele, vom realiza o comparație între două varistoare omoloage, sinterizate la 1300 grade Celsius, unul având 2 oxizi aditivi, celălalt 5 oxizi aditivi.

Se vor lua în considerare caracteristicile curent-tensiune, respectiv variația coeficientului de neliniaritate, principalele mărimi monitorizate în situația varistoarelor de uz general.

În Fig.5.11. sunt prezentate caracteristicile comparative curent-tensiune obținute prin aceste încercări, pentru varistoare omoloage sinterizate la 1300 grade Celsius. Încercările au fost făcute între 10 și 300 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc. S-a evitat aducerea varistoarelor în situația de deschidere, pentru a caracteriza mai bine zona de sensibilitate a acestora, nu zona de conducție.

De mare importanță pentru fabricantul și utilizatorul de varistoare este influența diametrului mediu al granulelor de ZnO asupra tensiunii de prag (de deschidere) U_N . Un varistor cu ZnO are în componența sa granule de diferite dimensiuni. Prin urmare, va exista o cale preferențiată de trecere a curentului pe drumul de rezistență minimă, traversând granulele de ZnO care au rezistența electrică cea mai mică. Materialul cu 5 oxizi aditivi limitează creșterea diametrului granulelor, și prin urmare, crește sensibilitatea varistorului.

S-au folosit varistoare aceleași varistoare (2 buc.) având diametrul final de 30 mm (fără izolație) și grosimea (înălțimea) finală de cca. 3 mm. Aceste varistoare au fost realizate utilizând tehnica din dotarea L.G.E.Toulouse.

Această comparație este necesară, deoarece pune în evidență mai bine domeniile de aplicabilitate ale celor două materiale.

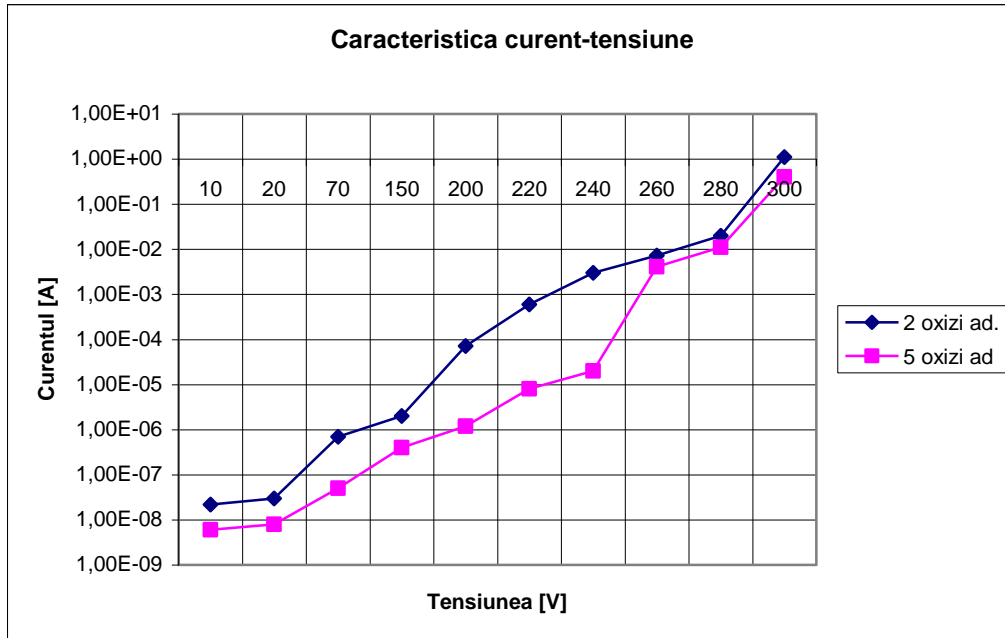


Fig.5.11. Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la 1300 grade Celsius

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.11., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru această temperatură de sinterizare, cele două curbe sunt extrem de apropiate, practic nu putem opta în favoarea unuia sau altuia, din punct de vedere al unor performanțe electrice ușor mai bune;
- Pentru ambele varistoarele sinterizate la 1300 grade Celsius, caracteristica curent-tensiune este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune, adică existența unor curenți destul de mari, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Între caracteristicile materialelor cu 2 și 5 oxizi aditivi nu prea există diferențe mari, ceea ce le face calitativ similare, din punct de vedere al tensiunii;
- Regăsim ca valabilă afirmația anterioară, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora, indiferent de numărul de oxizi aditivi luați în calcul;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de temperatura la care au fost sinterizate varistoarele, lucru ușor de văzut, inclusiv din experimentele anterioare, nefiind surprins în totalitate acum;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;

- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunea de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor.

În Fig.5.12. este prezentată familia de caracteristici ale variației coeficientului de neliniaritate în funcție de tensiune, obținute prin aceste încercări, având ca parametrii cele două materiale, cu 2 și, respectiv, 5 oxizi aditivi. Încercările au fost făcute între 50 și 600 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

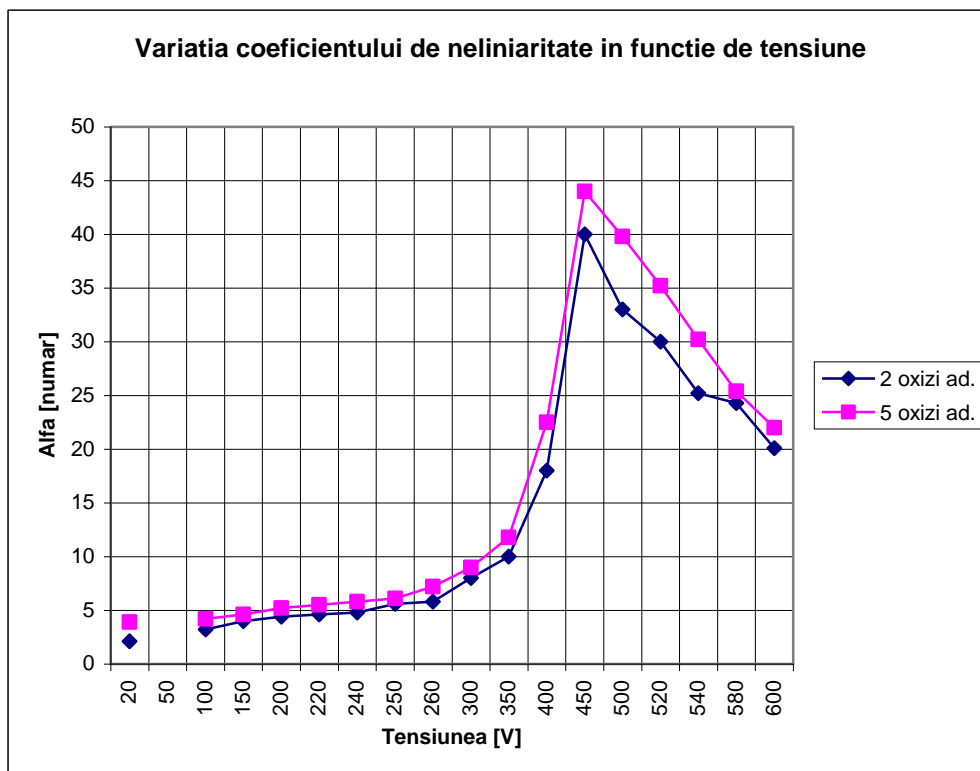


Fig.5.12. Dependența coeficientului de neliniaritate de tensiune pentru familia de materiale pentru varistoare cu 2 și 5 oxizi aditivi

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.12., putem formula următoarele concluzii:

- Diferența de performanțe de neliniaritate nu este extrem de ridicată;
- Materialul cu 2 oxizi aditivi este mai sensibil la tensiunile extrem de reduse, ajungând la o valoare a neliniarității de cca-39-40, imediat după deschidere, ceea ce corespunde unui material destul de bun, mai ales pentru aplicații în domeniul electronicii;
- Materialul cu 5 oxizi aditivi ajunge și la valori destul de pronunțate ale neliniarității, de cca 44, imediat după deschidere, ceea ce este foarte util pentru folosirea lor în aplicațiile la joasă tensiune, respectiv 230 Vef.

5.4. - Influența presiunii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale materialelor varistoare 109

- Pentru ambele categorii de varistoare sinterizate la 1300 grade Celsius, caracteristica coeficientului de neliniaritate este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului, mai ales imediat după atingerea tensiunii de deschidere;
- Valoarea acestui maxim variază de la cca.39 la cca.45, cu o oarecare dispersie pentru cele două materiale;
- După maxim, neliniaritatea scade până ajunge la valori de 10-15;
- Aceste valori rămân stabilizate în continuare, indiferent de creșterea tensiunii;
- Prin urmare, maximum neliniarității rămâne situat în jurul tensiunii de deschidere a varistorului, mai ales în situația materialelor cu 5 oxizi aditivi;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de tensiunea la care sunt expuse varistoarele;
- Neliniaritatea este redusă și apropiată ca valoare în cazul tensiunilor mici, sub cea de deschidere;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, mai ales celor cu 5 oxizi aditivi, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor, pe fondul unei neliniarități de peste 40, ceea ce este perfect în exploatare.

Odată ce influența temperaturii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale celor două tipuri de varistoare a fost determinată, un alt parametru care trebuie luat în calcul este presiunea la care se realizează sinterizarea.

5.4. Influența presiunii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale materialelor varistoare

Așa cum am mai subliniat anterior, parametrii procesului de fabricație al varistoarelor sunt extrem de importanți asupra performanțelor acestora. Totuși, în dorința de a simplifica tehnologia de fabricație, mulți producători de varistoare, mai ales companiile fără tradiție și suport de cercetare-dezvoltare, ignoră complet multe aspecte legate de acești parametri.

Nu există nici un model matematic care să conducă la o anumită tehnologie de fabricație a unui varistor, cu anumite proprietăți. Mecanismele fizico-chimice care duc la formarea structurii cristaline a varistorului nu sunt deloc elucidate nici în prezent, iar teoriile care țin de chimia silicaților sau fizica corpurilor solide nu reușesc să explice nici în mică parte procesul de sinterizare al varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici.

Prin urmare, orice tehnologie de acest fel se bazează pe o doză mare de empirism, activitatea experimentală fiind hotărâtoare în acest sens.

Celălalt parametru destul de important al procesului de sinterizare este presiunea de sinterizare.

Din punct de vedere fizico-chimic, o presiune de sinterizare cât mai ridicată realizează un material mai bun calitativ. Dar instalațiile de sinterizare la presiune ridicată sunt extrem de costisitoare. De aceea trebuie verificată prin măsurători influența presiunii de sinterizare asupra materialului varistor.

La nivelul structurii cristaline a varistorului, presiunea de sinterizare ridicată determină o reducere a dimensiunii granulelor și a joncțiunilor intergranulare, care conduce la o sensibilitate sporită a materialului varistor, lucru care nu întotdeauna este de dorit.

Varistoarele de până acum au fost sinterizate la o presiune de 500 kgf/cm². prin intermediul instalației descrise anterior s-a încercat și o sinterizare a varistoarelor la o presiune de 1000 kgf/cm², dublă, care reprezintă maximum posibil al instalației. Temperatura de sinterizare este cea considerată optimă, anume 1300°C.

Chiar dacă presiunea de sinterizare este dublă, pierderile masice sunt aproximativ aceleași, ele fiind afectate doar de volatilizarea unor compuși în atmosferă. Nici variația de densitate nu este surprinzătoare.

S-au utilizat 4 varistoare, având $d=3$ mm și $D=30$ mm, după cum urmează:

- două varistoare din material cu doi oxizi aditivi, sinterizate la 500 kgf/cm² (unul din cele anterioare) și, respectiv, 1000 kgf/cm² (unul nou);
- două varistoare din material cu cinci oxizi aditivi, sinterizate la 500 kgf/cm² (unul din cele anterioare) și, respectiv, 1000 kgf/cm² (unul nou);

În Fig.5.13. este prezentată familia de caracteristici curent-tensiune obținute prin aceste încercări, având ca parametrii presiunile de sinterizare. Încercările au fost făcute între 50 și 400 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.13., putem formula următoarele concluzii:

- Pentru această temperatură de sinterizare, cele patru curbe sunt extrem de apropiate, practic nu putem opta în favoarea unuia sau altuia, din punct de vedere al unor performanțe electrice ușor mai bune;
- Practic, presiunea de sinterizare nu are nici un efect vizibil și spectaculos asupra performanțelor electrice ale acestor varistoare;
- Pentru toate varistoarele sinterizate la 1300 grade Celsius, cu 2 sau 5 oxizi, la presiuni diferite, caracteristica curent-tensiune este ridicată, datorită sensibilității materialului sinterizat la temperaturi înalte;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune, adică existența unor curenți destul de mari, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Între caracteristicile materialelor cu 2 și 5 oxizi aditivi nu prea există diferențe mari, ceea ce le face calitativ similare, din punct de vedere al tensiunii;

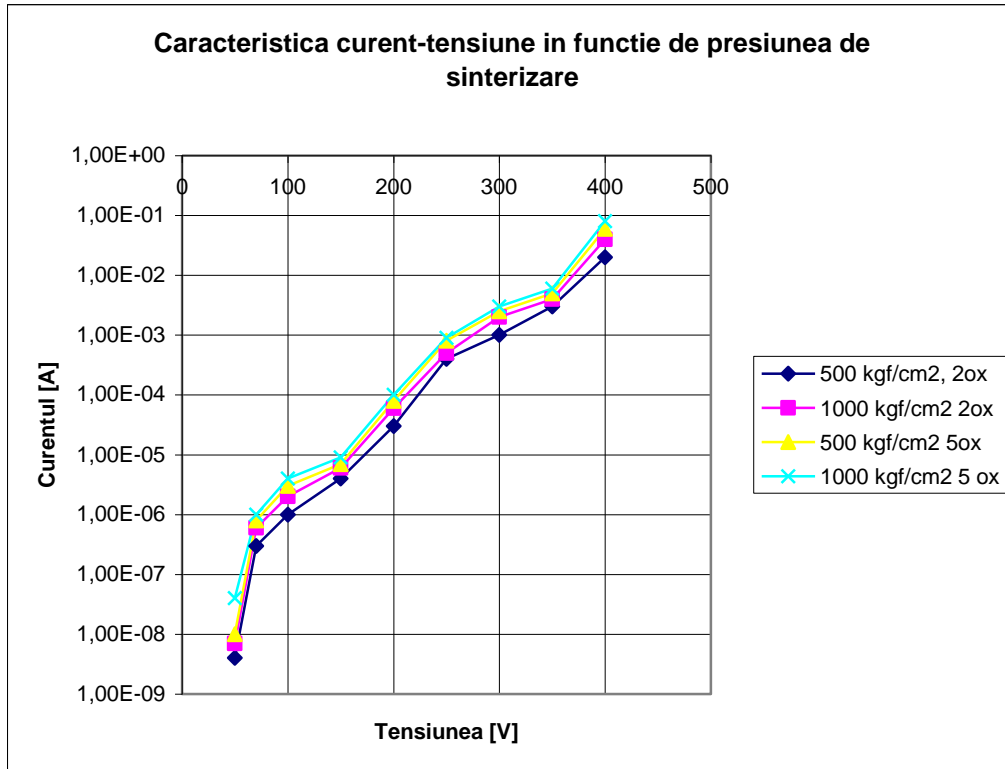


Fig.5.13. Caracteristicile curent-tensiune pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la presiuni de 500 și, respectiv, 1000 kgf/cm²

- Regăsim ca valabilă afirmația anterioară, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora, indiferent de numărul de oxizi aditivi luați în calcul și presiunea de sinterizare considerată;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de presiunea la care au fost sinterizate varistoarele;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Presiunea optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 500 de kgf/cm², deoarece poate fi realizată și pe instalații mai simple ca și construcție, reducând costurile de fabricație ale varistoarelor. Diferența de preț a unei instalații de înaltă presiune (aparataj, matrice, etc.) nu se amortizează din diferența de preț care poate și cerută în baza unei diferențe de proprietăți electrice.

Coeficientul de neliniaritate este următoarea mărime care urmează a fi măsurată pentru aceste varistoare.

În Fig.5.14. este prezentată familia de caracteristici ale variației coeficientului de neliniaritate în funcție de tensiune, obținute prin aceste încercări, având ca parametrii cele două materiale, cu 2 și, respectiv, 5 oxizi aditivi, la două presiuni de sinterizare, anume 500 și, respectiv 1000 kgf/cm². Încercările au fost făcute între 50 și 600 V, în curent continuu, presupunând că tensiunea de deschidere a acestor varistoare este în jurul a 300 Vcc. Varistoarele sunt cele descrise anterior, și supuse încercărilor standard, utilizând tehnica din dotarea L.G.E.T.

Nu s-a mers până la ambalarea termică a varistoarelor, încercările terminându-se destul de repede după atingerea tensiunii de deschidere, în scopul menținerii funcționale a acestora.

Verificarea experimentală a coeficientului de neliniaritate este singura variantă fezabilă pentru elaborarea unor concluzii privind tehnologia de fabricație a varistoarelor. Din punct de vedere ingineresc, acest empirism poate fi util, până la elaborarea unei tehnologii eficiente, modelele științifice urmând a fi dezvoltate ulterior.

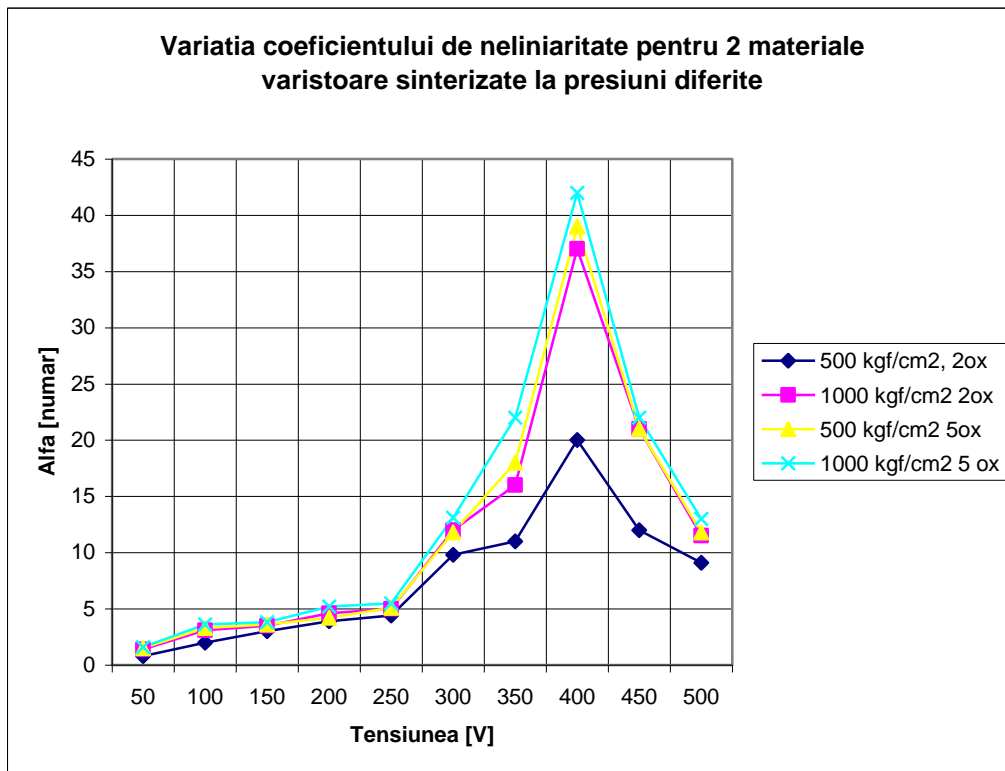


Fig.5.14. Caracteristicile coeficientului de neliniaritate pentru familia de varistoare cu 2 oxizi aditivi și 5 oxizi aditivi, sinterizate la presiuni de 500 și, respectiv, 1000 kgf/cm²

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.5.14., putem formula următoarele concluzii:

- Diferența de performanțe de neliniaritate este și în acest caz, destul de pronunțată;

5.4. - Influența presiunii de sinterizare asupra proprietăților electrice ale materialelor varistoare 113

- Materialul cu 2 oxizi aditivi este mai sensibil la tensiunile extrem de reduse, devenind mai puțin sensibil la tensiunile reduse, din imediata vecinătate a celei de prag (deschidere), atunci când ar trebui să manifeste un coeficient de neliniaritate mai pronunțat;
- Materialul cu 5 oxizi aditivi ajunge și la valori destul de pronunțate ale neliniarității, de cca 43, imediat după deschidere, ceea ce este foarte util pentru folosirea lor în aplicațiile la joasă tensiune, respectiv 230 Vef.
- Creșterea presiunii de sinterizare conduce la deplasarea în sus a caracteristicii de neliniaritate a varistoarelor, indiferent de numărul de oxizi aditivi constituenți;
- Caracteristicile pentru 2 oxizi sau pentru 5 oxizi aditivi sunt relativ apropiate, de unde confirmăm ipoteza că presiunea nu are un rol important în stabilirea proprietăților electrice ale materialului;
- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Valoarea acestui maxim variază de la cca. 23 la cca. 45, cu o mare dispersie pentru cele două materiale;
- După maxim, neliniaritatea scade până ajunge la valori de 10-15;
- Aceste valori rămân stabilizate în continuare, indiferent de creșterea tensiunii;
- Prin urmare, maximum neliniarității rămâne situat în jurul tensiunii de deschidere a varistorului, mai ales în situația materialelor cu 5 oxizi aditivi și sinterizate la o presiune mai ridicată;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de tensiunea la care sunt expuse varistoarele;
- Neliniaritatea este redusă și apropiată ca valoare în cazul tensiunilor mici, sub cea de deschidere;
- Temperatura optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 1300 grade Celsius, care dă o ușoară sensibilitate varistoarelor, mai ales celor cu 5 oxizi aditivi, dar care nu pune în pericol siguranța în exploatare a lor, pe fondul unei neliniarități de peste 40, ceea ce este perfect în exploatare;
- Presiunea optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere, rămâne cea de cca. 500 de kgf/cm², deoarece poate fi realizată și pe instalații mai simple ca și construcție, reducând costurile de fabricație ale varistoarelor. Diferența de preț a unei instalații de înaltă presiune (aparataj, matrițe, etc.) nu se amortizează din diferența de preț care poate și cerută în baza unei diferențe de proprietăți electrice. Această concluzie a fost verificată și în urma setului anterior de măsurători.

5.5. Concluzii

Prezentul capitol a realizat un scurt studiu asupra influenței unor parametri de fabricație ai varistoarelor (temperatură și presiune de sinterizare) asupra parametrilor electrice ai acestora, atât pentru varistoarele cu doi oxizi aditivi, cât și pentru cele cu 5 oxizi aditivi.

Măsurătorile au vizat stabilirea unor compoziții chimice ușor de reprodus tehnologic, dar și eficiente și sigure din punct de vedere al proprietăților electrice de material.

Aceste compoziții chimice sunt noi și originale, realizate în scopul de a oferi o variantă simplă de fabricație a unui varistor, ușor de reprodus de către orice producător de asemenea dispozitive electronice de putere.

În practica de zi cu zi a fabricării varistoarelor nu există nici un model matematic care să conducă la o anumită tehnologie de fabricație a unui varistor, cu anumite proprietăți. Mecanismele fizico-chimice care duc la formarea structurii cristaline a varistorului nu sunt deloc elucidate nici în prezent, iar teoriile care țin de chimia silicaților sau fizica corpurilor solide nu reușesc să explice nici în mică parte procesul de sinterizare al varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici.

Prin urmare, producția de serie a acestor dispozitive electronice de putere bazate pe ceramici semiconductoare este o activitate pur empirică, bazată pe cercetări simple, care țin de optimizarea principalilor parametri ai procesului tehnologic de fabricație, prin experimente și teste succesive, combinate uneori cu elemente de fizica solidului și tehnologia compușilor silicați.

Acest domeniu este un domeniu de frontieră, transdisciplinar, dar și interdisciplinar, în măsura în care toate aceste elemente se regăsesc.

Fabricarea varistoarelor rămâne, în consecință, o succesiune de operații mai mult empirice. Din punct de vedere ingineresc, acest empirism poate fi util, până la elaborarea unei tehnologii eficiente, modelele științifice urmând a fi dezvoltate ulterior. Această abordare este definitorie pentru întregul demers aferent prezentului capitol, fără a afecta calitatea științifică a lucrării.

Ameliorarea proprietăților electrice ale varistoarelor se poate face atât prin optimizarea concentrației fiecărui constituent, cât și prin modificarea parametrilor ciclului termic de sinterizare.

Principalele concluzii aferente fiecărei etape a studiului au fost detaliate la finalul fiecărei măsurători efectuate.

Experimentele din acest capitol au vizat studiul influenței temperaturii de sinterizare și a presiunii de sinterizare asupra varistoarelor care au în compoziția lor 2 sau 5 oxizi aditivi în scopul definirii unor parametri tehnologici.

Referitor la compoziția varistoarelor, s-au tras următoarele concluzii generale:

- În situația varistoarelor subțiri, destinate a funcționa la tensiuni reduse, pierderile masice sunt mari, prin urmare trebuie luate foarte atent în considerare, pentru a nu periclita celelalte proprietăți ale varistorului final;
- Aceste pierderi masice, care trebuie compensate prin adăugarea de amestec inițial suplimentar, pot ajunge până la 10-15% în situația varistoarelor cu 5 oxizi aditivi;

- Orice îmbunătățire a tehnologiei de fabricație produce o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate și a caracteristicilor curent-tensiune, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Materialul bazat pe 5 oxizi aditivi este mult mai sensibil din punct de vedere electric decât cel bazat pe 2 oxizi aditivi, mai ales la tensiunile reduse, sub cea de deschidere (prag), ceea ce face ca acest material să fie mai bun pentru aplicațiile din domeniul electronicii sau din zona de 230 Vef, pe când cel cu 2 oxizi, mult mai robust și rigid, putând fi utilizat pentru medie și înaltă tensiune;
- Temperatura optimă de sinterizare, pentru ambele compoziții de varistoare rămâne stabilizată în jurul a 1250 °C – 1300 °C, deoarece aici se obține un maxim rezonabil al caracteristicilor curent-tensiune, fără a provoca o creștere nejustificată a sensibilității varistorului, care ar putea crea ambalare termică ulterioară sau funcționarea instabilă;
- Presiunea optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere și al coeficientului de neliniaritate, rămâne cea de cca. 500 de kgf/cm², deoarece poate fi realizată și pe instalații mai simple ca și construcție, reducând costurile de fabricație ale varistoarelor. Diferența de preț a unei instalații de înaltă presiune (aparataj, matrițe, etc.) nu se amortizează din diferența de preț care poate și cerută în baza unei diferențe de proprietăți electrice. Această concluzie a fost verificată și în urma setului anterior de măsurători.
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de tensiunea la care sunt expuse varistoarele, de amestecul inițial sau de parametrii ciclului de sinterizare;
- Din rațiuni de dimensiuni ale aparatajului de încercare din dotarea Laboratorului LAPLACE L.G.E.T., s-a optat pentru realizarea și încercarea unor varistoare tip disc pentru joasă tensiune, cele cilindrice, pentru înaltă tensiune fiind mai dificil de încercat.
- Au fost vizate proprietățile de material, care nu sunt influențate prea mult de dimensiunea piesei varistor realizată din acel material. Toate încercările au fost realizate utilizând aparatajul descris anterior, în conformitate cu normativele și procedurile de încercare standardizate.

5.6. Contribuții personale

Acest capitol este realizat integral pe baza contribuțiilor proprii ale autoarei. Dintre acestea vom enumera:

- elaborarea unor compoziții chimice originale bazate pe 2 și respectiv 5 oxizi aditivi;
- identificarea unor parametri importanți ai procesului de fabricație, care pot fi modificați în scopul îmbunătățirii acestuia;
- fabricarea a cca. 30 de varistoare, având diferite specificații ale parametrilor tehnologici (temperaturi de sinterizare, presiuni, etc.);

116 Studiul influenței tehnologiei de fabricație asupra proprietăților electrice ale varistoarelor - 5

- stabilirea pierderilor masice pentru diversele compoziții chimice, în vederea compensării lor;
- adaptarea tehnologiei de fabricație existentă în cadrul L.G.E. Laplace –U.P.S. Toulouse pentru producerea unor serii mici de varistoare;
- efectuarea de teste și măsurători în scopul caracterizării acestor materiale;
- stabilirea unui set de concluzii care poate fi esențial pentru definirea unei noi tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici;

6. METODA PLANURILOR FACTORIALE

6.1. Generalități

În mod evident, fiecare cercetător, indiferent că lucrează într-un laborator, în industrie, agricultură, în domeniul medical, sau în alte sectoare, inclusiv în cercetarea fundamentală, își pune deseori întrebarea „Oare strategia pe care o aplic pentru cercetare este cea mai potrivită?”. Bineînțeles, nu există un răspuns standardizat, general valabil, la această întrebare [49].

Dar în ultimi douăzeci de ani, numeroși cercetători, în primul rând din domeniul agronomiei și statisticii, au încercat să găsească răspunsul. Activitatea lor este considerabilă, iar ansamblul rezultatelor obținute au condus la o nouă „știință” (mai mult o încercare de fundamentare matematică a științelor empirice), denumită Experimentică.

Așa cum am precizat și în capitolele anterioare, modul în care unul sau mai mulți compuși chimici aditivi influențează, prin cantitatea lor, performanțele electrice și termice ale varistoarelor pe bază de ZnO este o problemă care poate fi rezolvată numai experimental. De aceea, toate instrumentele matematice folosite sunt corelate în mod direct cu practica experimentală, în sensul optimizării activității experimentale [53].

Atunci când se dorește creșterea cunoștințelor pe care le avem despre un sistem, începem prin a ne pune un anumit număr de întrebări. Aceste întrebări delimitează, practic, problema de rezolvat și fixează activitățile necesare pentru a-i răspunde. Prin urmare, formularea corectă a întrebărilor care corespund problemei, este, în mod evident, esențială. Schema logică a procesului de achiziție al cunoștințelor, pornind de la formularea întrebărilor, este redată în Figura 6.1.

La începutul oricărei activități de cercetare bazată pe experimentare, experimentatorul efectuează un inventar al cunoștințelor (practic, fie o sinteză bibliografică, fie o consultare a unui grup de experți în domeniul studiat, care au mai efectuat experimente prealabile în acel domeniu). În unele cazuri, acest inventar se poate rezuma și la un calcul teoretic sau la un alt demers oarecare, având scopul de a răspunde, în final, întrebărilor puse. După această etapă de investigare, problemele inițiale pot fi integral rezolvate, deci există șansa ca problema să dispară. În caz contrar, problemele pot rezista integral sau pot fi modificate. Prin urmare este absolut necesar a întreprinde anumite experimente noi, în scopul obținerii răspunsurilor concrete, care sunt așteptate [50].

Chiar și prezenta lucrare debutează cu o amplă sinteză bibliografică a principalelor probleme legate de structura și compoziția varistoarelor pe bază de ZnO. Problemele care se pun în acest caz țin, în esență, de influența compoziției chimice a amestecului de varistoare asupra performanțelor electrice și termice ale varistoarelor pe bază de ZnO. După parcurgerea integrală a bibliografiei rezultă clar că întrebarea se reformulează într-o întrebare de tipul „Care este compoziția chimică a unui varistor, pentru a obține performanțe electrice remarcabile (coeficient de neliniaritate, tensiune de deschidere) maxime. Deci, problema a fost doar ușor reformulată, iar rezolvarea acestei probleme nu poate fi realizată decât pe cale experimentală.

Această muncă prealabilă face parte din rutina meseriei de experimentator. Nu vom insista asupra acestui aspect, deoarece eforturile noastre de optimizare nu vor fi făcute cu referire la această fază [6].

De aceea, în această etapă a muncii noastre, cunoștințele în acest domeniu au fost sintetizate într-un mod pasiv, obiectiv, fără a interveni în structura lor și, remarcând chiar o ușoară distanțare față de acestea. Aceasta este modalitatea cea mai recomandabilă pentru realizarea unei cercetări experimentale.

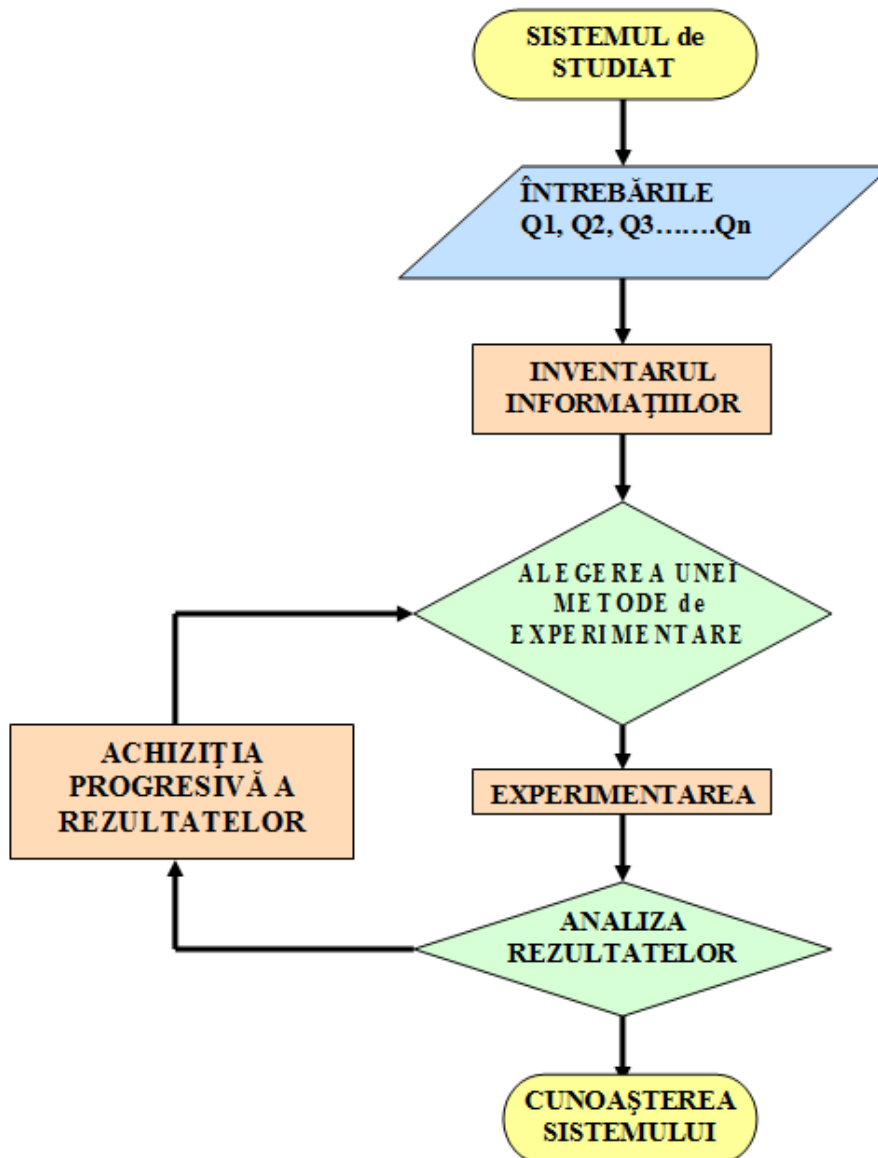


Fig.6.1: Procesul de achiziție a cunoștințelor

Esența problemei este de a găsi un răspuns la întrebările

- „Cum să selecționăm experimentele care trebuie făcute și care nu trebuie făcute?”
- „Este o strategie mai bună decât alta?”.

O anume strategie poate fi considerată drept cea mai bună dacă [85]:

- ea conduce cel mai rapid posibil la rezultatele dorite;
- evită realizarea unor experimente inutile;
- conduce la rezultatele cele mai precise;
- permite avansarea pe direcția bună și sigură;
- conduce la modelarea și optimizarea fenomenelor studiate.

O astfel de strategie este cea bazată pe metoda planurilor factoriale, care se adaptează perfect exigențelor lucrării de față.

Exigențele impuse de către demersul științific al prezentei lucrări impun:

- Achiziția progresivă a cunoștințelor;
- Realizarea unui număr redus și justificat de experimentări;
- Cele mai bune și mai precise rezultate.

6.2. Natura metodei

Studiul unui fenomen oarecare, efectuat de către un anumit experimentator, poate fi schematizat în maniera următoare, extrem de simplu și direct: experimentatorul este interesat de o anumită mărime, cum ar fi concentrația chimică a unui anumit dopant, gradul de uzură a unui sistem tehnic, prețul de vânzare a unui produs chimic etc. Această mărime (concentrație, uzură, preț) depinde de un anumit număr de variabile. Prețul produsului chimic va fi în funcție de calitatea materiilor prime, de randamentul unităților de producție, de specificațiile impuse, de condițiile de fabricație etc. O analiză a factorilor de care depinde mărimea respectivă este extrem de simplă de efectuat [71].

Sub formă matematică, se poate scrie că mărimea de interes Y , care va fi numită, în continuare, *răspuns*, este o funcție de mai multe variabile X_i (variabile care vor fi denumite în continuare *factori*).

Matematic, această constatare simplă se scrie ca:

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k) \quad (6.1)$$

În consecință, studiul fenomenului, prin experimentare, se va rezuma la măsura răspunsului, în funcție de diferitele valori pe care le putem da factorilor.

Metoda clasică de experimentare va fi descrisă în continuare, în scopul detalierii demersului și de evidențiere a justificării metodei planurilor factoriale.

6.2.1. Metoda clasică de experimentare

Domeniul experimenticii vizează tocmai bucla închisă delimitată de alegerea metodei și analiza rezultatelor. Inevitabil, într-o asemenea activitate, se ajunge și la momentul în care experimentatorul se gândește la experiențele care trebuie realizate [72].

Metoda clasică de experimentare este foarte simplă. Se fixează toți factorii $X_1 \dots X_k$, mai puțin unul, X_i , care are voie să varieze în limitele acceptabile. Se evaluează, astfel, răspunsul Y în funcție de acel factor X_i .

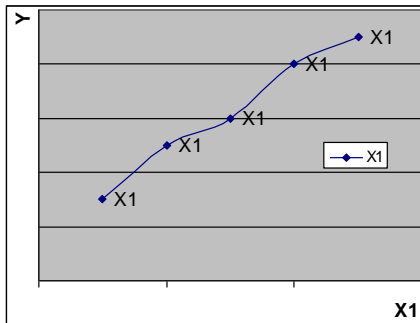


Fig. 6.2. Răspunsul Y în funcție de factorul X_i

De exemplu, pentru factorul X_1 , răspunsul este reprezentat într-un grafic.

Răspunsul poate fi concretizat prin trasarea acestei curbe $Y = f(X_i)$ din Fig. 6.2. Dacă dorim să studiem toate variabilele, această curbă ar trebui trasată pentru fiecare în parte. De exemplu, dacă dorim să studiem un răspuns care depinde de 7 factori, evaluând răspunsul pentru doar 5 puncte pentru fiecare măsurătoare, avem nevoie de $5^7 = 78\ 125$ experimente. Chiar dacă teoretic nu este imposibil, acest șir de experimente este, practic, dificil de realizat. În mod evident, experimentatorul trebuie să reducă numărul de experimente pe care le va efectua. Pentru

aceasta, nu are la dispoziție decât două alternative [11]:

- *reducerea numărului de puncte experimentale;*
Pentru trei puncte de măsurare în loc de cinci, pentru fiecare factor, rămân, în continuare, $3^7 = 2187$ experimente de făcut;
Pentru două puncte, vom avea în continuare $2^7 = 128$ experimente de realizat. În general, volumul de muncă aferent depășește bugetul și calendarul alocate cercetării respective. Cum, din punct de vedere matematic, nu putem realiza mai puțin de două puncte, singura soluție fezabilă este:
- *reducerea numărului de variabile.*
Pentru patru variabile, fiecare având trei valori, vor trebui executate $3^4 = 81$ experimente.
Această manieră de a rezolva lucrurile, ignorând anumiți factori, creează un sentiment de incertitudine și insatisfacție. Abandonarea unor factori conduce la situația în care asupra întregului demers planează îndoiala. Experimentatorul, conștient de eliminările făcute, este obligat să își ia multe precauțiuni, atunci când își va prezenta concluziile, care sunt în mod evident, incomplete. Inconveniențele acestei proceduri sunt clare atunci când sunt vizate domeniile siguranței și apărării sau domeniul financiar. Prin extensie, metoda planurilor factoriale poate fi utilizată și în situația unor aplicații mult mai puțin sofisticate, ca, de exemplu, fabricarea varistoarelor pe bază de ZnO.

6.2.2. Metoda planurilor factoriale

Diferența capitală față de metoda clasică ține cont de faptul că trebuie să variem valorile tuturor factorilor, cu ocazia fiecărui experiment, dar într-o manieră programată și motivată.

Oricât de șocant ar părea într-o primă fază, posibilitatea de a varia toți factorii pentru fiecare experiment, nu este un inconvenient ci, dimpotrivă, oferă numeroase avantaje, printre care:

- diminuarea numărului de experimente;
- numărul de factori studiați este foarte mare;
- detectarea interacțiunilor dintre factori;
- detectarea optimelor;
- o mai mare precizie a rezultatelor;
- optimizarea rezultatelor;
- posibilitatea modelării numerice a rezultatelor.

Dintre toți factorii studiați, mulți vor fi fără influență. Iar numai unii vor juca un rol important în variațiile răspunsului. În funcție de rezultatele obținute, vor fi ușor de ales noile puncte experimentale, pentru a detalia un anumit aspect al cercetării. În principiu. După detectarea tuturor factorilor de influență, aceștia vor fi studiați, menținând numărul de experimente la o valoare rezonabilă.

Demersul utilizat în cazul metodei planurilor factoriale, în scopul obținerii unor rezultate de calitate, va consta din:

- alegerea modelului;
- stabilirea planului factorial complet;
- experimentarea;
- determinarea efectelor;
- validarea modelului.

Fiecare dintre aceste etape urmează a fi prezentată în detaliu, în scopul familiarizării cu problematica și cu modul de operare al cercetătorului în astfel de situații.

6.3. Etapele aplicării metodei planurilor factoriale

6.3.1. Alegerea modelului

Matematic, această alegere constă, practic, în stabilirea funcției din relația (6.1):

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_k)$$

Așa cum am anticipat, funcția răspuns generalizat Y permite optimizarea sistemului care este studiat, în funcție de mărimile $X_1, X_2, X_3, \dots, X_k$, care sunt factorii (interni sau externi), care pot influența, mai mult sau mai puțin, valoarea răspunsului [6].

În mod obișnuit, pentru a simplifica modelul matematic, funcția răspuns Y va fi aproximată printr-un polinom, având ca termenii factorii X_k .

De exemplu, pentru situația a doi factori, aceste polinoame pot fi:

De gradul 0: $Y = a_0;$

De gradul 1 $Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2$

De gradul 2: $Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{11} \cdot X_1^2 + a_{22} \cdot X_2^2$

De gradul 3:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{11} \cdot X_1^2 + a_{22} \cdot X_2^2 + a_{112} \cdot X_1^2 \cdot X_2 + a_{122} \cdot X_1 \cdot X_2^2 + a_{111} \cdot X_1^3 + a_{222} \cdot X_2^3$$

Unde a_i, a_{ij} sau a_{ijl} ($i, j, l = 1, 2$) sunt coeficienți numerici care se exprimă ca efecte ale factorilor corespunzători.

- a_i este efectul factorului X_i ;
- a_{ij} este efectul interacțiunii între cei doi factori X_i și X_j
- a_{ijl} este efectul interacțiunii între cei trei factori X_i, X_j și X_l asupra răspunsului Y .

Forma generală a unui răspuns aproximat sub formă de funcție polinomială se poate scrie ca [62]:

$$Y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i \cdot X_i + \sum_{ij=1}^k a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \dots \quad (6.2)$$

Scopul experimentelor este de a determina efectele plecând de la încercări.

Ar trebui ca modelul să fie suficient de precis, adică apropiat de dependența reală, dar, în același timp, cel mai simplu posibil. În funcție de studiul experimental, experimentatorul va alege modelul matematic, astfel încât să conducă încercările spre o coerență a rezultatelor.

De cele mai multe ori, polinomul de gradul întâi (care corespunde unui model liniar) este cel mai simplu și mai bun model.

6.3.2. Stabilirea unui plan factorial complex

Pe baza informațiilor disponibile, a calculelor, informațiilor, raționamentelor sau rezultatelor experimentale precedente, se pot estima limitele de variație a factorilor. Prin urmare, trebuie acordată atenție constrângerilor de principiu, în primul rând (de exemplu, temperatura nu poate varia sub zero absolut), constrângerilor tehnologice sau economice (lipsa tehnologiei necesare sau costuri prea ridicate), constrângerilor de timp, etc.

În interiorul acestei plaje de variație, între limite, pentru fiecare factor, vom alege *nivelul central* (sau *punctul central*), precum și intervalul de variație, care vor fi utilizate în calcule, precum și analiza rezultatelor.

Există mai multe categorii de plane factoriale, ceea ce face foarte dificilă utilizarea lor practică. În consecință, vom considera, în continuare, numai planul factorial având două nivele.

Nivelul superior și nivelul inferior (ca limite) sunt egal îndepărtate de nivelul (punctul) central. Intervalul de variație nu trebuie să fie prea mare, pentru ca modelul să aproximeze cu precizie cât mai mare realitatea, dar nici prea mic, pentru a lăsa o marjă de variație rezonabilă pentru factorii analizați [63].

Realizarea compromisului privind dimensiunea intervalului de variație este esențială pentru reușita metodei.

În general, într-un plan de experimente, este indicată valoarea codată a factorului X_i , definit prin formula:

$$X_i = \frac{\tilde{X}_i - \tilde{X}_{i0}}{I_i}; \quad i = 1, 2, \dots, k. \quad (6.3)$$

unde:

- \tilde{X}_i sunt valorile reale (fixate) ale nivelului inferior și superior;
- \tilde{X}_{i0} sunt valorile reale (fixate) ale nivelului central al factorului;
- I_i este valoarea reală a intervalului de variație a factorului, anume:

$$I_i = \tilde{X}_i - \tilde{X}_{i0} \quad (6.4)$$

Prin urmare, toate valorile codificate ale factorilor sunt fie +1, fie -1. În practică, se neglijează „1”, ci se scrie, pur și simplu „+” sau „-”.

Condițiile de realizare a încercărilor sunt indicate într-un tabel, care se numește „matricea planului factorial”, sau chiar, mult mai simplu, „plan”. În această matrice, liniile corespund diferitelor încercări, iar coloanele corespund valorilor (codificate) ale factorilor. Un anume experiment (încercare) este denumit „punct experimental”.

Așa cum am precizat anterior, încercările pe care le efectuăm sunt pe două nivele pentru un factor. Deci, numărul de încercări dintr-un plan va fi [65]:

$$N = 2^k \quad (6.5)$$

Unde k este numărul de factori.

De multe ori se spune „plan factorial complet 2^k ”.

Un exemplu, detaliat în tabelul 6.1, este planul factorial complet 2^2 :

Numărul încercării	X_1	X_2	Y
1	+	+	Y_1
2	-	+	Y_2
3	+	-	Y_3
4	-	-	Y_4

Tabelul 6.1: Planul factorial complet 2^2

Acest tabel poate fi reprezentat și altfel, reprezentarea matricială fiind mai utilă în calcule.

Numărul încercării	X_1	X_2	Y
1	x_{11}	x_{12}	Y_1
2	x_{22}	x_{22}	Y_2
3	x_{31}	x_{32}	Y_3
4	x_{41}	x_{42}	Y_4

Tabelul 6.2: Planul factorial complet 2^2 în reprezentare matricială

Adică, termenii x_{ij} formează o matrice, care ia valorile „+1” sau „-1”, în funcție de poziția lor în plan. Subliniem că această prezentare poate servi la compactarea formulelor, fără alte semnificații matematice.

6.3.3. Experimentarea

Această etapă a studiului nu face obiectul experimenticii, metodologiile utilizate fiind specifice demersului cercetării respective. Totuși, trebuie să remarcăm că este faza cea mai importantă a cercetării, căreia experimentatorul trebuie să îi acorde atenția cea mai sporită.

În scopul atenuării erorilor sistematice cauzate de factorii exteriori incontrollabili, încercările pot fi făcute într-o ordine aleatoare. În termeni specifici, această procedură se numește „randomizare”. Aceasta înseamnă că este mai simplu și mai eficient să se utilizeze tabelul cu cifrele aleatoare, pentru a stabili ordinea încercărilor, incluzând cele n_i încercări repetitive pentru fiecare punct experimental.

6.3.4. Determinarea efectelor

Pornind de la rezultatele încercărilor, putem calcula efectele, în baza formulelor:

$$a_0 = \frac{\sum_{i=1}^N Y_i}{N} \quad (6.6)$$

sau:

$$a_j = \frac{\sum_{i=1}^N X_{ij} \cdot Y_i}{N}, \quad j = 1, 2, \dots, k \quad (6.7)$$

unde: $N = 2^k$ este numărul de încercări ale planului;
 X_{ij} sunt elementele matricei date în tabelele anterioare.

Putem observa că a_0 este media tuturor răspunsurilor Y_i din plan și, acest parametru indică valoarea prevăzută (de către model) pentru răspuns, în punctul central. De exemplu, dacă avem modelul matematic:

$$Y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 \quad (6.8)$$

vom avea:

$$\begin{aligned} a_0 &= (Y_1 + Y_2 + Y_3 + Y_4)/4 \\ a_1 &= (Y_1 - Y_2 + Y_3 - Y_4)/4 \\ a_2 &= (Y_1 + Y_2 - Y_3 - Y_4)/4 \end{aligned} \quad (6.9)$$

În acest exemplu, modelul este liniar, dar nu întotdeauna se va realiza acest deziderat. Unul dintre argumentele neliniarității relației (6.2) este interacțiunea între doi sau mai mulți factori. Acest lucru se traduce prin faptul că efectul unuia dintre ei este modificat prin acțiunea celorlalți.

Metoda planurilor factoriale ne permite să evaluăm cantitativ aceste interacțiuni. În acest scop, noi utilizăm regula „multiplicării celor două coloane”, pentru a obține coloana „interacțiunii dintre cei doi factori”. În tabelul 6.3. este dat exemplul interacțiunilor în cadrul planului factorial complet 2^2 , care a fost detaliat în tabelele anterioare. Noua coloană apărută în tabel, notată cu X_1X_2 va fi utilizată pentru calculul interacțiunilor:

$$a_{12} = (Y_1 - Y_2 - Y_3 + Y_4)/4 \quad (6.10)$$

Când crește numărul de factori, planul va fi mai complicat.

Numărul încercării	X_1	X_2	X_1X_2	Y
1	+	+	+	Y_1
2	-	+	-	Y_2
3	+	-	-	Y_3
4	-	-	+	Y_4

Tabelul 6.3: Planul factorial complet 2^2 cu considerarea interacțiunilor

Regulile generale pentru stabilirea acestui plan sunt:

- Frecvența de schimbare a semnului se reduce de două ori, de la o coloană la alta;
- Fiecare nou factor dublează numărul de încercări.

În Tabelul 6.4. este detaliat planul factorial complet 2^3 , care are, în mod vizibil, un număr mai mare de interacțiuni între factori.

Numărul încercării	X_1	X_2	X_3	$X_1 X_2$	$X_1 X_3$	$X_2 X_3$	$X_1 X_2 X_3$	Y
1	+	+	+	+	+	+	+	Y_1
2	-	+	+	-	-	+	-	Y_2
3	+	-	+	-	+	-	-	Y_3
4	-	-	+	+	-	-	+	Y_4
5	+	+	-	+	-	-	-	Y_5
6	-	+	-	-	+	-	+	Y_6
7	+	-	-	-	-	+	+	Y_7
8	-	-	-	+	+	+	-	Y_8

Tabelul 6.4: Planul factorial complet 2^3 cu considerarea interacțiunilor

În continuare, vom detalia etapele finale ale demersului.

6.3.5. Verificarea valabilității modelului

Această procedură implică două faze:

- Verificarea nivelului semnificativ al efectelor;
- Analiza coerenței modelului cu datele experimentale.

a. Verificarea nivelului semnificativ al efectelor

Această verificare are ca scop detectarea efectelor nesemnificative, în scopul limitării acestora.

În practică, sunt două situații care pot apărea:

a). Experimentatorul cunoaște valoarea erorii experimentale ΔY , care afectează răspunsul:

Eroarea Δa , asupra efectului, va fi dată de relația:

$$\Delta a = \frac{\Delta Y}{\sqrt{N}} \quad (6.11)$$

unde ΔY este eroarea experimentală asupra unui răspuns Y_j .

În general, se presupune că eroarea experimentală ΔY este aceeași pentru toate răspunsurile din plan. $N = 2^k$ este numărul de încercări.

Orice efect, a cărui valoare absolută este superioară lui Δa este considerat ca semnificativ și rămâne în ecuația modelului dat de (6.2).

În caz contrar, acesta este rejectat, adică factorul corespondent nu joacă un rol semnificativ pentru model [32].

b). Experimentatorul nu cunoaște valoarea erorii experimentale ΔY , care afectează răspunsul:

Se consideră totuși că experimentatorul poate să mai execute câteva încercări suplimentare, pentru a avea o estimare.

Se stabilește că n este numărul de încercări repetitive pentru un punct experimental. În acest caz, considerăm că n este identic pentru toate punctele. Se va nota cu Y_{ij} răspunsul i al planului, obținut la încercarea repetitivă j . Iterațiile corespunzătoare se fac după:

$$\begin{aligned} i &= 1, 2, \dots, N; \\ j &= 1, 2, \dots, n. \end{aligned}$$

Se va introduce media răspunsului i în cadrul încercărilor repetitive:

$$\bar{Y}_i = \frac{1}{n} \cdot \sum_{j=1}^n Y_{ij} \quad (6.12)$$

Abaterile lui Y_i va fi:

$$\sigma_{Y_i} = \left| \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{j=1}^n (Y_{ij} - \bar{Y}_i)^2} \right| \quad (6.13)$$

În general, abaterile standard ale tuturor răspunsurilor din plan se presupune că sunt egale, deci se poate scrie:

$$\sigma_Y = \sigma_{Y_i} \quad (6.14)$$

De asemenea, abaterile standard ale tuturor efectelor sunt egale, deoarece nu depind decât de eroarea de măsură și de numărul de încercări:

$$\sigma_a = \frac{\sigma_Y}{\sqrt{N}} \quad (6.15)$$

Prin definiție, intervalul de încredere Δa_m al efectului m este determinat de către formula:

$$\Delta a_m = t \cdot \sigma_a = \frac{t \cdot \sigma_Y}{\sqrt{N}} \quad m = 1, 2, \dots, k \quad (6.16)$$

unde t este cantila de distribuție a lui Student, pentru gradul de libertate f și nivelul semnificativ β (considerat de obicei $\beta = 0,05$). Având în vedere acestea, t se poate alege din tabele.

Orice efect va fi semnificativ, dacă valoarea sa absolută este superioară intervalului de încredere. Aceasta s-ar traduce prin faptul că influența medie asupra lui Y este mult mai importantă decât dispersiile (datorită incoerenței modelului sau altor factori „perturbanți”).

Întregul demers va trebui completat cu o serie de analize privind corespondența cu datele experimentale și realitatea fizică.

b. Analiza corespondenței modelului cu datele experimentale

Evident, ecuația (6.2) nu este decât o aproximare simplă a dependenței (6.1). Acest lucru impune o analiză suplimentară.

Această operație necesită o serie de evaluări, pornind de la anumite metode din domeniul statisticii.

Se calculează criteriul lui Fischer, F :

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (6.17)$$

unde s_1^2, s_2^2 sunt abateri calculate cu formula:

$$s_1^2 = \frac{1}{N - k} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - Y_{ci})^2 \quad (6.18)$$

Se notează cu:

- Y_{ci} , valoarea lui Y calculată în conformitate cu ecuația modelului atunci când se înlocuiește X cu un X_i , determinat experimental;
- k este numărul de factori.

$$s_2^2 = \frac{1}{N - 1} \cdot \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (6.19)$$

având:

$$\bar{Y} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N Y_i \quad (6.20)$$

iar $f_1 = N - k$,

$f_2 = N - 1$ sunt gradele de libertate.

Pe de altă parte, dacă se precizează nivelul semnificativ β , care în majoritatea situațiilor este egal cu 0,05, valoarea lui F se preia din tabelele dedicate, pentru două grade de libertate.

Dacă F este superior celui calculat, putem afirma că modelul este coerent cu datele experimentale, altfel trebuie să căutăm o altă formă a ecuației, mai complicată. În orice situație, numărul de încercări nu trebuie să fie inferior numărului de coeficienți de analizat, pentru a menține eficacitatea metodei.

Dacă numărul de încercări pentru fiecare punct (adică pentru fiecare combinație de valori reale ale factorilor) este superior lui 1, s_1^2 va fi determinat după relația:

$$s_1^2 = \frac{1}{N - k_i} \cdot \sum_{i=1}^N n_i \cdot (\bar{Y}_i - Y_{ci})^2 \quad (6.21)$$

unde:

- n_i este numărul de încercări repetitive al primei linii din plan;
- \bar{Y}_i este media aritmetică a celor n_i încercări repetitive;

Această ecuație ne arată că, pe măsură ce repetiția este mai mare, diferența va fi mai semnificativă, între valorile experimentale și cele calculate.

În subcapitolul următor vom detalia modul de aplicare a Metodei Planurilor Factoriale, în situația determinării relației dintre compoziția materialului varistor și proprietățile electrice ale materialului rezultat.

6.4. Aplicarea Metodei Planurilor Factoriale

În acest subcapitol se va expune modul de aplicare a Metodei Planurilor Factoriale în scopul determinării influenței compoziției chimice a varistoarelor asupra proprietăților electrice ale varistoarelor.

Se va lua în considerare influența a 4 oxizi aditivi, a căror rol este perceput, în literatura de specialitate, ca fiind esențial asupra structurii și proprietăților materialului, în principal asupra caracteristicii curent-tensiune. Concentrația de Bi_2O_3 este menținută constantă, deci nu prezintă interes pentru experimente.

Materialul studiat este original, conținând cei 5 oxizi aditivi, în funcție de domeniul de aplicație, descris în capitolele anterioare.

Acești 5 oxizi aditivi sunt (considerând și Bi_2O_3):

- Sb_2O_3 ;
- MnO_2 ;
- Cr_2O_3 ;
- Co_3O_4 .

Întregul demers poate fi structurat în două etape:

1. Aplicarea propriu-zisă a Metodei Planurilor Factoriale;
2. Analiza informațiilor obținute în prima etapă precum și examenul influenței fiecărui aditiv asupra proprietăților varistoarelor.

Factorii care au fost luați în calcul sunt concentrațiile molare ale celor 4 oxizi aditivi, adică:

- X_1 - concentrația de Sb_2O_3 ;
- X_2 - concentrația de MnO_2 ;
- X_3 - concentrația de Cr_2O_3 ;
- X_4 - concentrația de Co_3O_4 .

Nivelele inferioare și superioare, pentru acești aditivi sunt:

- Pentru **Sb_2O_3** :
 - nivelul inferior = 1 % molar;
 - nivelul superior = 3 % molar;
 - punctul central = 2 % molar;
- Pentru **MnO_2** :
 - nivelul inferior = 0,5 % molar;
 - nivelul superior = 1,5 % molar;
 - punctul central = 1 % molar;
- Pentru **Cr_2O_3** :
 - nivelul inferior = 0,5 % molar;
 - nivelul superior = 1,5 % molar;
 - punctul central = 1 % molar;
- Pentru **Co_3O_4** :
 - nivelul inferior = 0,5 % molar;
 - nivelul superior = 1,5 % molar;
 - punctul central = 1 % molar;

Intervalul de variație al lui X_1 (concentrația molară a lui Sb_2O_3 este ales la 1 % molar, deoarece acest aditiv se consideră (din literatura de specialitate) că joacă un rol important în limitarea dimensiunilor granulelor de ZnO. Pentru ceilalți oxizi, această valoare este aleasă la 0,5 % molare.

În subcapitolul anterior s-a explicat că, este de dorit ca toți factorii de aceeași natură să fie analizați într-un mod echivalent, în cadrul metodei planurilor factoriale. Dar, observăm, din datele de mai sus, că intervalele de variație alese nu sunt identice. De acest lucru va trebui să se țină cont în calculul unor coeficienți ai ecuației de regresie.

Pe post de funcții răspuns s-au luat în calcul:

- Intensitatea electrică de deschidere E_s (corespunzătoare raportului dintre tensiunea de deschidere U_s a varistorului și grosimea acestuia, d , câmpul electric în interiorul piesei fiind omogen, cu linii paralele). Tensiunea de deschidere se consideră ca fiind tensiunea aplicată varistorului, pentru care curentul electric prin varistor ajunge la valoarea de 1 mA, (măsurată în condiții specifice); Este măsurată în [V/mm];
- Coeficientul de neliniaritate α [adimensional] (definit și calculat în condițiile explicate în capitolele anterioare);
- Densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu A/mm^2$], reprezentând raportul dintre curentul care trece prin varistor, în regim permanent, (la tensiunea nominală) și secțiunea utilă a varistorului.

Remarcăm faptul că s-au preferat mărimi care pot caracteriza materialul din care este realizat varistorul, nu varistorul în sine (s-au eliminat prin împărțire dimensiunile fizice ale piesei, mărimile rezultante E_s și J_F fiind specifice materialului, nu piesei care are o anumită geometrie și este realizată din acel material.

De asemenea, funcțiile răspuns sunt mărimi electrice. Remarcăm, încă o dată caracterul interdisciplinar al acestei lucrări, prin care se urmărește, prin tehnici specifice ingineriei chimice, obținerea unui material destinat în esența ingineriei electrice. De aceea, metodele de evaluare sunt specifice beneficiarului materialului. De multe ori, în mediul industrial, relația între producătorul unui material și beneficiarul este inexistentă, rezultatul fiind dezastros pentru ambele părți.

Polinomul luat în calcul (ecuația de regresie), de gradul I este:

$$Y = Y_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_4 \cdot X_4 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + a_{14} \cdot X_1 \cdot X_4 + a_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{24} \cdot X_2 \cdot X_4 + a_{34} \cdot X_3 \cdot X_4 \quad (6.22)$$

Bineînțeles, toți ceilalți parametrii (timp de sinterizare, presiunea la turnare, ciclul termic, resinterizarea etc.) sunt identici pentru toate încercările.

În scopul limitării erorilor, fiecare răspuns este media măsurărilor efectuate pe câte 4-6 eșantioane. Prin această metodologie se poate pune în evidență și reproductibilitatea experimentului (și, implicit, omogenitatea compoziției lotului de amestecuri de prafuri).

Pentru determinarea coeficienților ecuației de regresie s-a utilizat un program realizat în mediul de programare C++. În acest program s-au introdus valorile măsurate pentru:

- Intensitatea electrică de deschidere E_s [V/mm];
- Coeficientul de neliniaritate α [adimensional];
- Densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu\text{A}/\text{mm}^2$].

Valorile măsurate ale acestor mărimi au fost introduse în Tabelul 6.5, în conformitate cu tabelul de variație al funcției. Aceste valori corespund intervalului de variație al concentrației parametrului X_1 , anume concentrația de Sb_2O_3 , interval de variație care este de două ori mai larg decât pentru ceilalți oxizi (de la 1...3 procente molare în loc de 0,5...1,5 procente molare pentru ceilalți. Această observație poate conduce la concluzii eronate, deoarece este recomandabil ca variațiile să fie comparabile.

Din acest motiv se va trece la o interpolare a valorilor acestor parametri, în gama de 0,5...1,5 % molare, la fel ca și pentru ceilalți factori, după modelul explicat în capitolele anterioare, în cazul intensității de deschidere E_s . Interpolarea este simplă, de tip liniar și este verificată în practică, mai ales pentru asemenea variații relativ mici ale factorului perturbator, anume concentrația de Sb_2O_3 .

Numărul încercării	X_1 Sb_2O_3 % mol	X_2 MnO_2 % mol	X_3 Cr_2O_3 % mol	X_4 Co_3O_4 % mol	α	E_s [V/mm]	J_F [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]
1	+	+	+	+	65	504	0,14
2	-	+	+	+	54	322	0,71
3	+	-	+	+	47	469	0,0433
4	-	-	+	+	52	322	0,394
5	+	+	-	+	61	417	0,058
6	-	+	-	+	51	291	0,669
7	+	-	-	+	48	388	0,0317
8	-	-	-	+	53	260	0,179
9	+	+	+	-	63	439	0,147
10	-	+	+	-	52	287	1,334
11	+	-	+	-	30	417	0,144
12	-	-	+	-	42	273	0,887
13	+	+	-	-	64	385	0,0323
14	-	+	-	-	55	245	0,359
15	+	-	-	-	33	350	0,0539
16	-	-	-	-	52	244	0,140

Tabelul 6.5: Rezultatul complet al aplicării planului factorial 2^4

Pornind de la aceste valori, se vor obține, utilizând programul de calcul, următoarele valori pentru coeficienții ecuației de regresie:

Pentru α (coeficientul de neliniaritate):

a_0 nerotunjit este:	51.375
a_0 este:	51
a_1 este:	0
a_2 este:	6.75
a_3 este:	-0.75
a_4 este:	2.5

a_{12} este:	6.125
a_{13} este:	0.625
a_{14} este:	1.375
a_{23} este:	1.125
a_{24} este:	-2.875
a_{34} este:	1.375

In final, a este: 63.

Pentru E_s [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag):

a_0 nerotunjit este:	350.8125
a_0 este:	351
a_1 este:	70.3125
a_2 este:	10.4375
a_3 este:	28.3125
a_4 este:	20.8125
a_{12} este:	4.6875
a_{13} este:	7.8125
a_{14} este:	2.5625
a_{23} este:	-1.5625
a_{24} este:	1.4375
a_{34} este:	4.3125

In final, a este: 496.

Pentru J_F [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], (densitatea curentului de scurgere):

a_0 nerotunjit este:	-0.0769.625
a_0 este:	-0.0770
a_1 este:	0.1582375
a_2 este:	0.098525
a_3 este:	0.142275
a_4 este:	-0.0545125
a_{12} este:	-0.085475
a_{13} este:	-0.104975
a_{14} este:	0.0414875
a_{23} este:	0.0093125
a_{24} este:	0.0176
a_{34} este:	-0.098575

In final, a este: 0.0465

Modul în care s-a realizat interpolarea liniară, în scopul determinării valorilor lui E_s , cu trecere de la 1...3 la 1,5...2,5, este prezentat în Figura 6.3.

Valorile tensiunii de prag, obținute după interpolare, pentru 1,5 și 2,5 % molare de Sb_2O_3 , sunt date în Tabelul 6.6.

Nr. încercării	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
E_s [V/mm]	458	368	432	359	385	323	356	292	401	325	381	309	350	280	323	271

Tab.6.6. Rezultatul interpolării liniare pentru intensitatea câmpului electric de prag, E_s în funcție de concentrația molară de Sb_2O_3

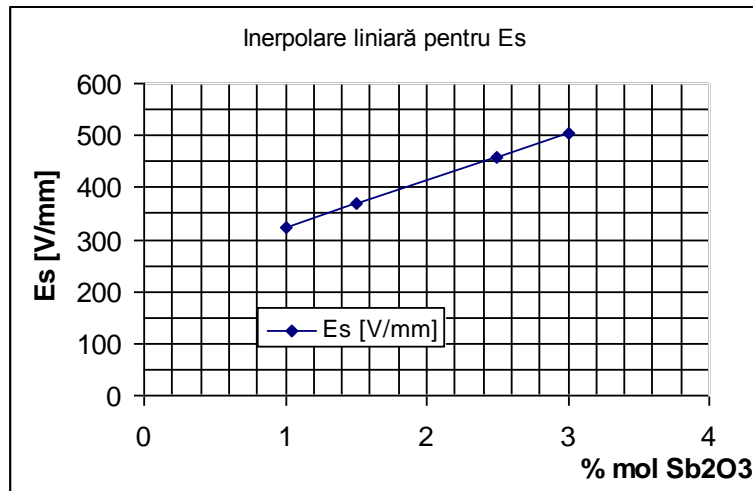


Fig. 6.3: Realizarea interpolării liniare pentru E_s în funcție de concentrația molară a Sb_2O_3

Procedura prin care s-au obținut aceste puncte este relativ simplă, realizându-se interpolări liniare ale perechilor de valori succesive, determinate la 1 și 3, pentru 1,5 și 2,5, rezultând astfel Tab. 6.6.

Cu aceste date, prin rularea programului de calcul al coeficienților, se va obține, un nou șir de valori ale coeficienților polinomului.

S-au reprezentat, după

Aceste valori sunt:

Pentru E_s [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag), după ajustări:

Rezultate după interpolare

a_0 nerotunjit este: 350.8125

a_0 este: 351

a_1 este: 36.1675

a_2 este: 10.4375

a_3 este: 28.3125

a_4 este: 20.8125

a_{12} este: 2.3125

a_{13} este: 3.9375

a_{14} este: 1.1875

a_{23} este: -1.5625

Rezultate inițiale

a_0 nerotunjit este: 350.8125

a_0 este: 351

a_1 este: 70.3125

a_2 este: 10.4375

a_3 este: 28.3125

a_4 este: 20.8125

a_{12} este: 4.6875

a_{13} este: 7.8125

a_{14} este: 2.5625

a_{23} este: -1.5625

a_{24} este: 1.4375	a_{24} este:	1.4375
a_{34} este: 4.3125	a_{34} este:	4.3125
In final, a este: 452.	In final, a este:	496.

Remarcăm faptul că, prin această interpolare, se diminuează de două ori valoarea coeficienților pentru Sb_2O_3 . Acest proces nu afectează și ceilalți coeficienți.

Cunoscând erorile efectuate la măsurătorile electrice, se pot filtra rezultatele semnificative, utilizându-se formula (6.23):

$$\Delta a = \frac{\Delta Y}{\sqrt{N}} \quad (6.23)$$

Pentru un număr $N = 16$ încercări, vom avea:

$$\Delta a = \frac{\Delta Y}{4} \quad (6.24)$$

Dacă vom considera ca mărime monitorizată intensitatea câmpului electric de prag, luând o valoare a tensiunii de prag $V_s = 600 \pm 5$ V, precum și o grosime (înălțime) a varistorului $d = 1,5 \pm 0,1$ mm, vom obține:

$$E_s = \frac{V_s}{D} \rightarrow \frac{\Delta E_s}{E_s} = \frac{\Delta V_s}{V_s} + \frac{\Delta D}{D} \approx \frac{5V}{600V} + \frac{0,1mm}{1,5mm} = 0,075 = 7,5\% \quad (6.25)$$

Prin urmare, abaterea tolerabilă a mărimii monitorizate E_s este:

$$\Delta E_s = E_s \cdot 0,075 = 400 \cdot 0,075 = 30 \text{ V/mm} \quad (6.26)$$

În consecință:

$$\Delta a = \frac{30}{4} = 7,5 \quad (6.27)$$

Rezumând:

Din punct de vedere al lui E_s [V/mm], (**intensitatea câmpului electric de prag**), numai efectele a căror valoare absolută este superioară lui 7,5 pot fi luate în considerare și păstrate în polinomul de regresie. Acestea au fost marcate pe fundal galben, în listingul de la începutul paginii. Celelalte vor fi neglijate. Polinomul regresiei pentru E_s va fi:

$$E_s = 351 + 35,16 \cdot X_1 + 10,44 \cdot X_2 + 28,31 \cdot X_3 + 20,81 \cdot X_4 \quad (6.28)$$

Această ecuație arată că, în jurul valorii de 351 V/mm, toți aditivii manifestă o influență pozitivă asupra lui E_s . În mod evident, efectul lor nu este același. Analizând coeficienții, tragem concluzia că efectul lui Sb_2O_3 este preponderent, având un coeficient de 35,16.

Rolul lui Cr_2O_3 este puțin mai redus, având un coeficient de 28,31.

Ceilalți constituenți, anume Co_3O_4 și MnO_2 au un rol mai redus asupra tensiunii (și intensității câmpului electric) de deschidere (de prag).

Coerența ecuației (6.28) poate fi verificată, de exemplu, aplicând criteriul lui Fischer.

Pentru exemplificare:

$$s_1^2 = \frac{1}{16-4} \left[(E_1 - E_{C1})^2 + (E_2 - E_{C2})^2 + (E_3 - E_{C3})^2 + \dots + (E_{16} - E_{C16})^2 \right] \quad (6.29)$$

unde E_i sunt rezultatele obținute în plan, iar E_{Ci} sunt valorile lui E_S calculate prin înlocuirea procentajelor molare reale în ecuația (6.28).

Va rezulta, prin urmare:

$$s_1^2 = 28283$$

În continuare:

$$s_1^2 = \frac{1}{16-1} \left[(E_1 - E_0)^2 + (E_2 - E_0)^2 + (E_3 - E_0)^2 + \dots + (E_{16} - E_0)^2 \right] \quad (6.30)$$

unde E_0 este media tuturor valorilor E_i din plan, egală cu 351 V/mm.

Va rezulta, prin urmare:

$$s_2^2 = 2972$$

Deci, pentru aplicarea criteriului lui Fischer:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \approx 8,34 \quad (6.31)$$

Conform tabelelor statistice, în condițiile date, este necesară o valoare a lui $F \sim 2,9$. Observăm că valoarea obținută din (6.31) pentru F , egală cu 8,34, este sensibil mai mare. În consecință, ecuația de regresie nu este extrem de exactă, putând fi corectată prin adăugarea altor termeni, de grad mai ridicat. Totuși, în aplicațiile din prezenta lucrare, nu este necesară o valoare mai ridicată a preciziei, nefiind vorba de o aplicație de statistică matematică. În mod analog, se vor efectua și calculele pentru coeficientul de neliniaritate a și pentru densitatea curentului de scurgere J_F .

Pentru a (coeficientul de neliniaritate):

După efectuarea calculelor rezultă că $\Delta a = 3,69$. Prin urmare, orice efect având valoarea superioară sau egală lui 3,69 va rămâne în cadrul ecuației de regresie.

Ecuația de regresie este simplă:

$$\alpha = 51,38 + 6,75 \cdot X_2 \quad (6.32)$$

Această ecuație arată că, surprinzător, numai un singur aditiv are un efect apreciabil asupra lui a . Acest aditiv este MnO_2 . Acest lucru urmează a fi confirmat și mai în detaliu, în capitolele următoare.

Deci, pentru aplicarea criteriului lui Fischer:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \approx 1,45 \quad (6.33)$$

Conform tabelelor statistice, în condițiile date, este necesară o valoare a lui $F \sim 2,9$. Observăm că valoarea obținută din (6.33) pentru F , egală cu 1,45, este inferioară valorii limită, ceea ce confirmă precizia expresiei.

Pentru J_F [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], (densitatea curentului de scurgere):

În general, în cazul caracteristicilor curent-tensiune ale varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici, se constată că nu densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], depinde liniar de aditivi, ci logaritmul acestei valori. În consecință, interpolările și ecuația de regresie trebuie realizate pentru $\log J_F$.

O altă observație este că, din punct de vedere a simplificării calculelor, mai ales în prima parte a caracteristicii, este mai simplu să se exprime valorile lui J_F în nA/cm^2 .

După efectuarea calculelor rezultă că $\Delta a = 0,01$. Prin urmare, orice efect având valoarea superioară sau egală lui 0,01 va rămâne în cadrul ecuației de regresie.

Ecuația de regresie este:

$$\begin{aligned} \log J_F = & 2,21 - 0,21 \cdot X_1 + 0,15 \cdot X_2 + 0,18 \cdot X_3 - 0,08 \cdot X_4 - 0,02 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0,02 \cdot X_2 \cdot X_3 + \\ & + 0,11 \cdot X_2 \cdot X_4 - 0,13 \cdot X_3 \cdot X_4 \end{aligned} \quad (6.34)$$

Polinomul de regresie este complex, fiecare dintre aditivi având un rol hotărâtor.

După aplicarea criteriului lui Fischer:

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \approx 1,08 \quad (6.35)$$

Conform tabelelor statistice, în condițiile date, este necesară o valoare a lui $F \sim 2,9$. Observăm că valoarea obținută din (6.35) pentru F , egală cu 1,08, este inferioară valorii limită, ceea ce confirmă precizia expresiei.

6.5. Concluzii

Metoda planurilor factoriale reprezintă un instrument matematic extrem de performant pentru cercetările experimentale. Această metodă este aplicabilă în situația analizei cantitative a unei anumite mărimi în funcție de un anumit număr de factori.

Esența metodei constă în a găsi un răspuns la întrebările privind selecționarea experimentelor care trebuie făcute și care nu trebuie făcute, precum și analiza unei anume strategii în raport cu cealaltă.

Metoda conduce la o anumite strategii poate fi considerată drept cea mai bună:

- conduce cel mai rapid posibil la rezultatele dorite;
- evită realizarea unor experimente inutile;
- conduce la rezultatele cele mai precise;
- permite avansarea pe direcția bună și sigură;
- conduce la modelarea și optimizarea fenomenelor studiate.

Metoda planurilor factoriale, se adaptează perfect exigențelor lucrării de față. De fapt, această metodă este excelentă pentru orice cercetare experimentală din chimie și ingineria chimică, unde rezultatul final depinde de mai mulți factori (în primul rând concentrații sau purități ale unor compuși de bază, dar și temperaturi, presiuni, etc.).

Această metodă implică achiziția progresivă a cunoștințelor și realizarea unui număr redus și justificat de experimentări.

Esența metodei constă în a găsi o expresie matematică a mărimii denumită răspuns, ca funcție de o serie de alte mărimi, denumite factori. De cele mai multe ori (și, inclusiv în cazul acestei lucrări), se preferă aproximarea funcției regresive cu o funcție polinomială. Precizia aproximării (convergența funcției) este dată prin evaluarea criteriului lui Fischer, o practică absolut normală în cazul problemelor de statistică.

Ca și mărimi de tip răspuns s-au evaluat:

- α (coeficientul de neliniaritate);
- E_s [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag);
- J_F [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$], (densitatea curentului de scurgere).

Ca și factori de care depinde fiecare răspuns, s-au luat în calcul concentrațiile molare a patru oxizi aditivi:

- Sb_2O_3 ;
- MnO_2 ;
- Cr_2O_3 ;
- Co_3O_4 .

Pentru a limita erorile, fiecare răspuns este media măsurătorilor efectuate pe loturi de câte 4-6 eşantioane. Prin această metodologie se poate pune în evidență și reproductibilitatea experimentului (și, implicit, omogenitatea compoziției lotului de amestecuri de prafuri).

Datele experimentale au fost prelucrate utilizând o aplicație software dezvoltată în mediul C++, aplicație care este listată în Anexa 1 a prezentei lucrări.

S-au preferat mărimi care pot caracteriza materialul din care este realizat varistorul, nu varistorul în sine (s-au eliminat prin împărțire dimensiunile fizice ale piesei, mărimile rezultante E_s și J_F fiind specifice materialului, nu piesei care are o anumită geometrie și este realizată din acel material).

De asemenea, funcțiile răspuns sunt mărimi electrice, ceea ce indică încă o dată caracterul interdisciplinar al acestei lucrări, prin care se urmărește, prin tehnici specifice ingineriei chimice, obținerea unui material destinat în esență ingineriei electrice și electronice. De aceea, metodele de evaluare sunt specifice beneficiarului materialului. De multe ori, în mediul industrial, relația între producătorul unui

material și beneficiarul este inexistentă, rezultatul fiind dezastros pentru ambele părți.

Intervalul de variație al concentrației parametrului X_1 , anume concentrația de Sb_2O_3 , este de două ori mai larg decât pentru ceilalți oxizi (de la 1...3 procente molare în loc de 0,5...1,5 procente molare pentru ceilalți. Această observație poate conduce la concluzii eronate, deoarece este recomandabil ca variațiile să fie comparabile. Din acest motiv se va trece la o interpolare a valorilor acestor parametri, în gama de 0,5...1,5 % molare, la fel ca și pentru ceilalți factori, după modelul explicat anterior. Interpolarea este simplă, de tip liniar și este verificată în practică, mai ales pentru asemenea variații relativ mici ale factorului perturbator, anume concentrația de Sb_2O_3 .

S-au obținut cele trei funcții răspuns, pentru fiecare mărime studiată, după cum urmează:

- Pentru E_S [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag), regresia polinomială arată că efectul lui Sb_2O_3 este preponderent, având un coeficient de 35,16. Rolul lui Cr_2O_3 este puțin mai redus, având un coeficient de 28,31. Ceilalți constituenți, anume Co_3O_4 și MnO_2 au un rol mai redus asupra tensiunii (și intensității câmpului electric) de deschidere (de prag). Ecuația de regresie nu este extrem de exactă, putând fi corectată prin adăugarea altor termeni, de grad mai ridicat. Totuși, în aplicațiile din prezenta lucrare, nu este necesară o valoare mai ridicată a preciziei, nefiind vorba de o aplicație de statistică matematică.
- Pentru a (coeficientul de neliniaritate), ecuația regresiei este foarte simplă, ceea ce arată că, surprinzător, numai un singur aditiv are un efect apreciabil asupra lui a . Acest aditiv este MnO_2 . Acest lucru urmează a fi confirmat și mai în detaliu, în capitolele următoare. Observăm că valoarea obținută pentru F , egală cu 1,45, este inferioară valorii limită, ceea ce confirmă precizia expresiei.
- Pentru J_F [$\mu A/cm^2$], (densitatea curentului de scurgere) se constată că nu densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu A/cm^2$], depinde liniar de aditivi, ci logaritmul acestei valori. În consecință, interpolările și ecuația de regresie trebuie realizate pentru $\log J_F$. O altă observație este că, din punct de vedere a simplificării calculelor, mai ales în prima parte a caracteristicii, este mai simplu să se exprime valorile lui J_F în nA/cm^2 . Polinomul de regresie este complex, fiecare dintre aditivi având un rol hotărâtor. Observăm că valoarea obținută pentru F , egală cu 1,08, este inferioară valorii limită, ceea ce confirmă precizia expresiei.

6.6. Contribuții personale

În cadrul acestui capitol, numărul contribuțiilor personale este relativ ridicat. Dintre acestea, vom evidenția următoarele:

- alegerea metodei planurilor factoriale pentru a rezolva problema complexă a dependenței unor parametri de calitate ai materialului, în funcție de concentrația molară a celor patru oxizi aditivi;
- sinteza bibliografică a elementelor specifice acestei metode;
- stabilirea condițiilor specifice de aplicare a acestei metode;
- efectuarea măsurărilor experimentale, utilizând metodele și instalațiile descrise în capitolele anterioare;
- conceperea unei aplicații C++, care să permită calculul ecuației polinomiale de regresie pentru fiecare din mărimile luate în calcul;
- scrierea ecuațiilor de regresie pentru fiecare dintre cele trei mărimi care caracterizează materialul varistor;
- analiza acestor ecuații precum și elaborarea unui set de concluzii specifice, care să orienteze activitatea viitoare.

7. EVALUAREA EFECTULUI INDIVIDUAL AL FIECĂRUI ADITIV

7.1. Metodologia de lucru

Dacă în Capitolul 5 s-a prezentat influența unor parametri ai tehnologiei de fabricație asupra performanței varistoarelor, acest capitol vine ca o consecință practică a demersului teoretic din capitolul anterior, studiind influența concentrației molare a fiecărui aditiv, mai ales în situația materialului cu 5 oxizi aditivi, acesta fiind mai elaborat și necesitând un studiu mai complex.

În această etapă a studiului, se va trece la o modificare a concentrației fiecărui oxid într-o manieră mai largă decât în cazul precedent, în scopul determinării cu precizie sporită a influenței fiecăruia dintre cei 4 oxizi aditivi [54].

În compoziția amestecului s-a introdus, în plus față de eșantioanele anterioare, Bi_2O_3 a cărui concentrație a rămas constantă, la 0,5 % molare. De aceea, în loc să vorbim de un material cu 5 oxizi aditivi, referirile le vom face de fapt la cei 4 aditivi rămași.

În baza cercetărilor anterioare, concentrația de Sb_2O_3 variază în limitele cele mai mari, de 4 ori față de celelalte.

În scopul efectuării măsurărilor experimentale aferente acestui capitol (care să valideze concluziile aplicării metodei planurilor factoriale) s-au produs 4 familii de câte 3 varistoare, având concentrații diferite ale unor dopanți.

Este vorba de familii de varistoare de 30 mm în diametru, având 3 mm în înălțime (grosime).

Ca și mărimi de tip răspuns s-au evaluat, la fel ca și în capitolul anterior:

- Intensitatea electrică de deschidere E_s (corespunzătoare raportului dintre tensiunea de deschidere U_s a varistorului și grosimea acestuia, d , câmpul electric în interiorul piesei fiind omogen, cu linii paralele). Tensiunea de deschidere se consideră ca fiind tensiunea aplicată varistorului, pentru care curentul electric prin varistor ajunge la valoarea de 1 mA, (măsurată în condiții specifice); Este măsurată în [V/mm];
- Coeficientul de neliniaritate α [adimensional] (definit și calculat în condițiile explicate în capitolele anterioare);
- Densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu\text{A}/\text{mm}^2$], reprezentând raportul dintre curentul care trece prin varistor, în regim permanent, (la tensiunea nominală) și secțiunea utilă a varistorului.

Se va avea în vedere caracterizarea materialului, ignorând dimensiunile geometrice ale varistoarelor (s-au eliminat prin împărțire cu suprafața secțiunii egală cu $706,5 \text{ mm}^2$ și înălțimea $d = 3 \text{ mm}$, dimensiunile fizice ale piesei, mărimile rezultante E_s și J_F fiind specifice materialului, nu piesei varistor care are o anumită geometrie și este realizată din acel material) [41].

Mai mult chiar, s-a realizat, utilizând echipamentele descrise în capitolele anterioare, trasarea caracteristicii curent-tensiune (densitate de curent-intensitate

câmp electric) pentru a surprinde și mai în detaliu comportamentul acestor familii de varistoare în zona tensiunii de prag.

În continuare se vor evalua toate aceste mărimi prin măsurători [36].

Remarcăm, încă o dată caracterul interdisciplinar al acestei lucrări, prin care se urmărește, prin tehnici specifice ingineriei chimice, obținerea unui material destinat în esența ingineriei electrice.

Cele 4 familii de eșantioane utilizate în aceste experimente sunt descrise mai jos, în Tab.7.1:

Familia	Compoziția
A	(95,5-x) % mol. ZnO x % mol. Sb ₂ O ₃ 1 % mol. MnO ₂ 1 % mol. Cr ₂ O ₃ 1 % mol. Co ₃ O ₄ 0,5 % mol. Bi ₂ O ₃ 1 % mol. alți dopanți cu rol nesemnificativ x variază între 1 și 3, anume 1,2,3 (total 3 varistoare)
B	(93,5-y) % mol. ZnO y % mol. MnO ₂ 3 % mol. Sb ₂ O ₃ 1 % mol. Cr ₂ O ₃ 1 % mol. Co ₃ O ₄ 0,5 % mol. Bi ₂ O ₃ 1 % mol. alți dopanți cu rol nesemnificativ y variază de la 0,5 la 1,5, anume 0,5, 1, 1,5 (total 3 varistoare)
C	(93,5-z) % mol. ZnO z % mol. Cr ₂ O ₃ 3 % mol. Sb ₂ O ₃ 1 % mol. MnO ₂ 1 % mol. Co ₃ O ₄ 0,5 % mol. Bi ₂ O ₃ 1 % mol. alți dopanți cu rol nesemnificativ z variază de la 0,5 la 1,5, anume 0,5, 1, 1,5 (total 3 varistoare)
D	(93,5-t) % mol. ZnO t % mol. Co ₃ O ₄ 3 % mol. Sb ₂ O ₃ 1 % mol. MnO ₂ 1 % mol. Cr ₂ O ₃ 0,5 % mol. Bi ₂ O ₃ 1 % mol. alți dopanți cu rol nesemnificativ t variază de la 0,5 la 1,5, anume 0,5, 1, 1,5 (total 3 varistoare)

Tab.7.1. Compoziția chimică a familiilor de varistoare studiate

Toate încercările au fost făcute în conformitate cu standardele și procedurile clasice, utilizând echipamentele din dotarea L.G.E. Laplace Toulouse, descrise în Capitolul 4.

Toți ceilalți parametri (timp de sinterizare, presiunea la turnare, ciclul termic, resinterizarea etc.) sunt identici pentru toate încercările. Varistoarele au fost realizate artizanal.

Temperatura de sinterizare a tuturor varistoarelor a fost de cca. 1300 °C, iar presiunea de sinterizare a fost de 500 kgf/cm², în conformitate cu concluziile deduse în capitolele anterioare, nefiind adăugate alte operații suplimentare sau modificări ale parametrilor tehnologici.

7.2. Măsurători ale caracteristicii electrice (J până la J_F)

Un prim set de măsurători vizează trasarea caracteristicii electrice curent-tensiune (mai precis a caracteristicii electrice a materialului, anume densitate de curent în funcție de intensitatea câmpului electric aplicat).

Se vor trasa 4 asemenea caracteristici, fiecare pentru o anumită familie de varistoare, la care variază concentrația molară a câte unuia din aditivi:

7.2.1. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de Sb_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 1, 2 și 3 %, supuse polarizării în curent continuu, de la cca. 30 Vcc până la cca. 230 Vcc (intensitatea maximă a câmpului fiind $E = 7000$ V/mm). S-a evitat deschiderea varistoarelor și creșterea curentului prin acesta, pentru a nu produce încălzirea inutilă a lor.

Caracteristica electrică rezultantă este prezentată în Fig.7.1.

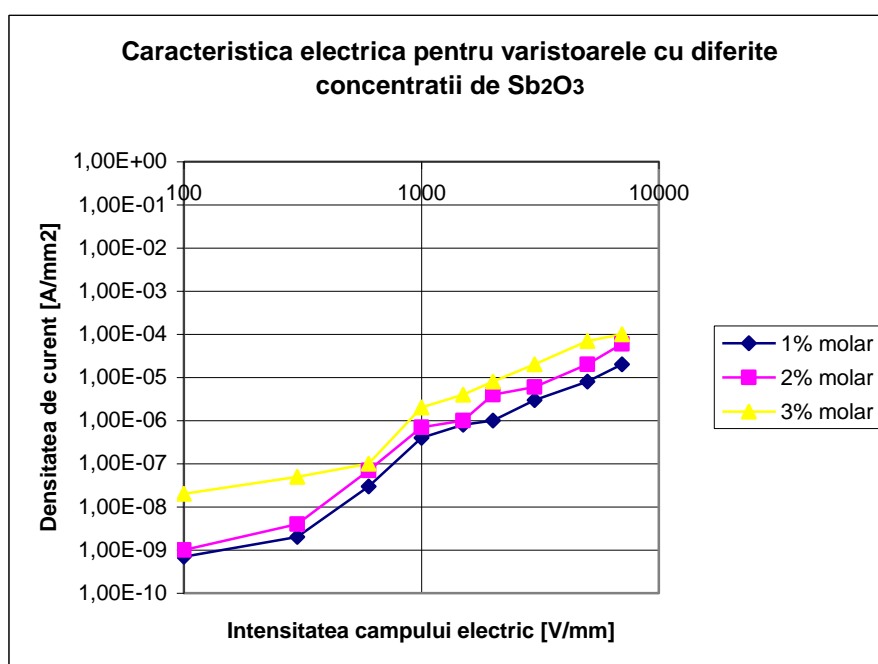


Fig.7.1. Caracteristica electrică pentru variația Sb_2O_3

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.1., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea concentrației molare de Sb_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurăți;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Caracteristicile electrice sunt relativ apropiate, iar poziția lor față de celelalte caracteristici urmează a fi studiată în continuare;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Sb_2O_3 are o influență mare asupra caracteristicii curent-tensiune, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.2.2. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de MnO_2

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 %, supuse polarizării în curent continuu, de la cca. 30 Vcc până la cca. 230 Vcc (intensitatea maximă a câmpului fiind $E = 7000$ V/mm). S-a evitat deschiderea varistoarelor și creșterea curentului prin acesta, pentru a nu produce încălzirea inutilă a lor.

Caracteristica electrică rezultantă este prezentată în Fig.7.2.

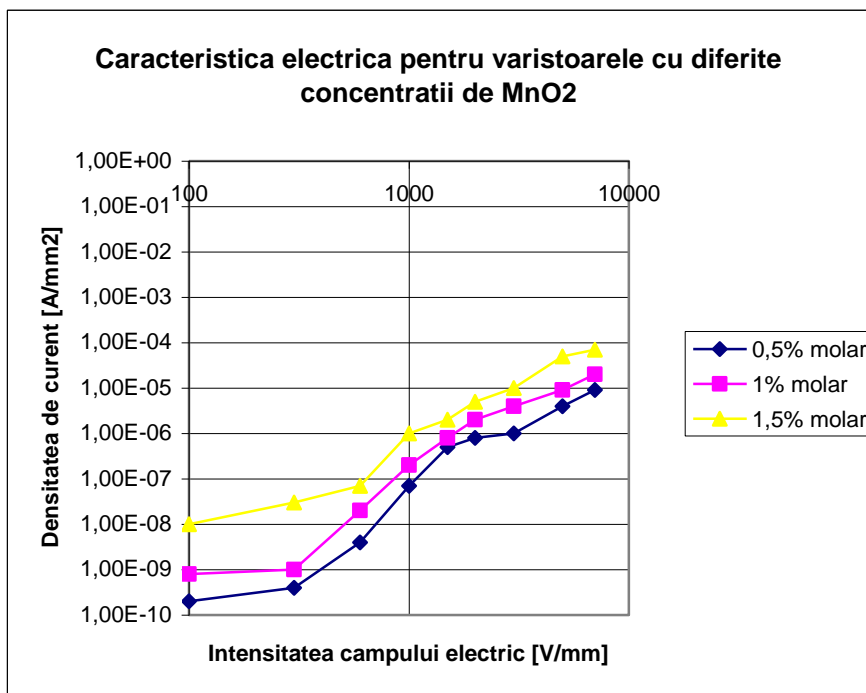


Fig.7.2. Caracteristica electrică pentru variația MnO_2

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.2., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea concentrației molare de MnO_2 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Caracteristicile electrice sunt relativ apropiate, iar poziția lor față de celelalte caracteristici urmează a fi studiată în continuare;
- Concentrația mare de MnO_2 are o influență medie asupra caracteristicii curent-tensiune, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.2.3. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de Cr_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 %, supuse polarizării în curent continuu, de la cca. 30 Vcc până la cca. 230 Vcc (intensitatea maximă a câmpului fiind $E = 7000$ V/mm). S-a evitat deschiderea varistoarelor și creșterea curentului prin acesta, pentru a nu produce încălzirea inutilă a lor.

Caracteristica electrică rezultantă este prezentată în Fig.7.3.

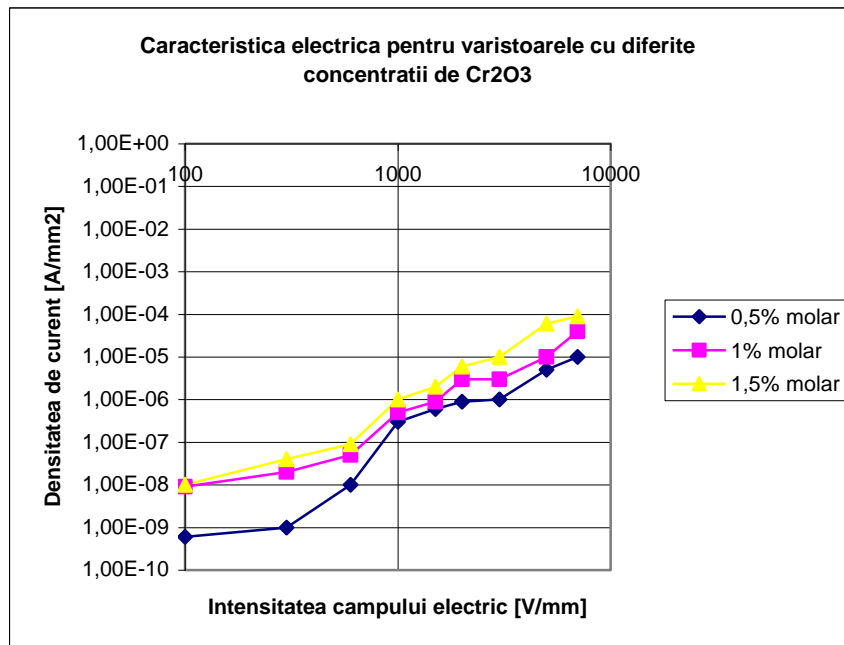


Fig.7.3. Caracteristica electrică pentru variația Cr_2O_3

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.3., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea concentrației molare de Cr_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Caracteristicile electrice sunt relativ apropiate, iar poziția lor față de celelalte caracteristici urmează a fi studiată în continuare;
- Concentrația mare de Cr_2O_3 are o influență mare asupra caracteristicii curent-tensiune, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, unde ocupă a doua poziție după Sb_2O_3 .

7.2.4. Caracteristicile electrice obținute prin variația concentrației de Co_3O_4

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 %.

Caracteristica electrică rezultantă este prezentată în Fig.7.4.

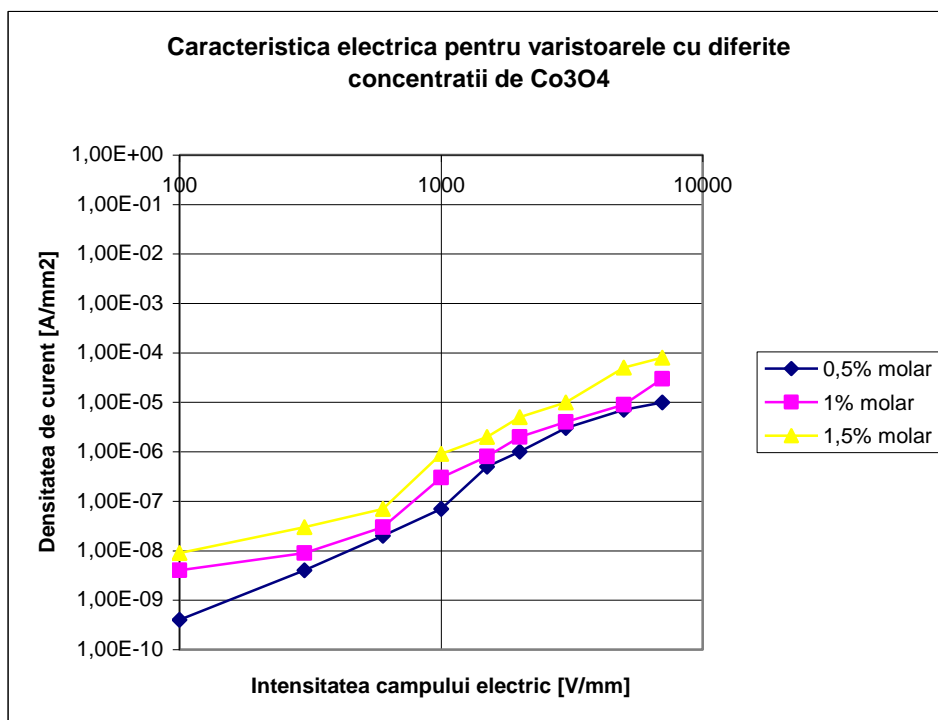


Fig.7.4. Caracteristica electrică pentru variația Co_3O_4

Acestea au fost supuse polarizării în curent continuu, de la cca. 30 Vcc până la cca. 230 Vcc (intensitatea maximă a câmpului fiind $E = 7000$ V/mm). S-a evitat deschiderea varistoarelor și creșterea curentului prin acesta, pentru a nu produce încălzirea inutilă a lor.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.4., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o deplasare în sus a caracteristicilor curent-tensiune odată cu creșterea concentrației molare de Co_3O_4 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Caracteristicile electrice sunt relativ apropiate, iar poziția lor față de celelalte caracteristici urmează a fi studiată în continuare;
- Concentrația mare de Co_3O_4 nu are o influență mare asupra caracteristicii curent-tensiune, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, unde ocupă a patra poziție după Cr_2O_3 .

7.3. Măsurători ale intensității electrice de deschidere (E_s)

Un al doilea set de măsurători vizează determinarea tensiunilor de deschidere (de prag) ale fiecărui varistor (de fapt a intensității electrice de prag E_s) și trasarea unei caracteristici simple a dependenței tensiunii de deschidere în funcție de concentrația molară a fiecărui varistor, pornind de la ideea stabilirii unei eventuale dependențe clare între concentrația de aditivi și această mărime.

Reamintim că intensitatea electrică de deschidere E_s este corespunzătoare raportului dintre tensiunea de deschidere U_s a varistorului și grosimea (înălțimea) acestuia, d , câmpul electric în interiorul piesei fiind considerat omogen, cu linii paralele. Tensiunea de deschidere se consideră ca fiind tensiunea aplicată varistorului, pentru care curentul electric prin varistor ajunge la valoarea de 1 mA, (măsurată în condiții specifice); Este măsurată în [V/mm];

Toate încercările au fost realizate utilizând aparatura și instalațiile din dotarea L.G.E.-Laplace Toulouse, descrise în capitolele anterioare.

Dacă în situația anterioară s-a urmărit compararea caracteristicilor electrice pentru fiecare concentrație, valoarea intensității electrice de prag este o singură valoare, deci interesează dependența acestor 3 valori față de concentrația molară.

Se vor trasa 4 asemenea caracteristici, fiecare pentru o anumită familie de varistoare, la care variază concentrația molară a câte unuia din aditivi:

7.3.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 1, 2 și 3 % Sb_2O_3 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a

varistorului. Tensiunea la care apare acest curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm].

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.5.

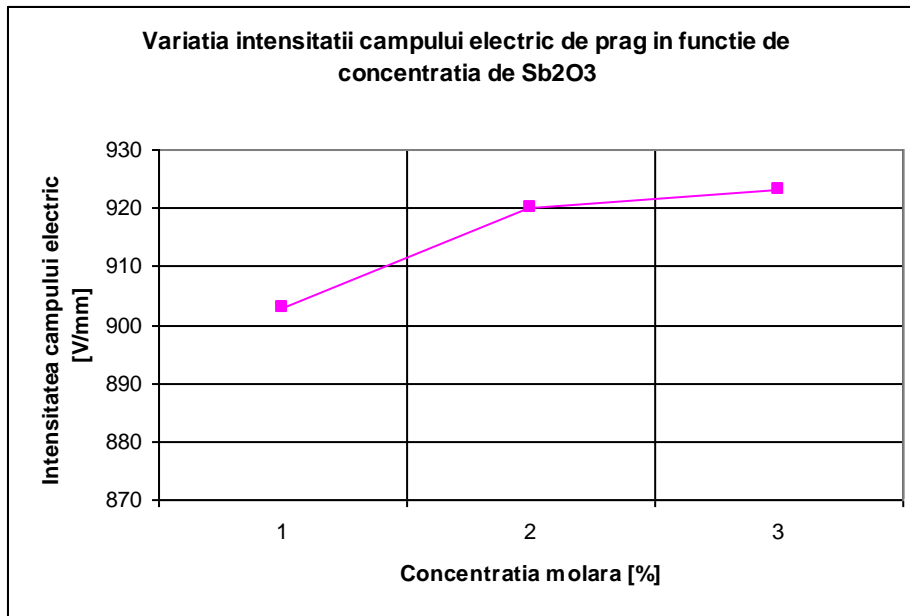


Fig.7.5. Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Sb_2O_3

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.5., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a tensiunii de prag (și a intensității câmpului electric de prag) odată cu creșterea concentrației molare de Sb_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Sb_2O_3 are o influență mare asupra intensității electrice de prag, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.3.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO_2

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % MnO_2 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a

varistorului. Tensiunea la care apare acest curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm].

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.6.

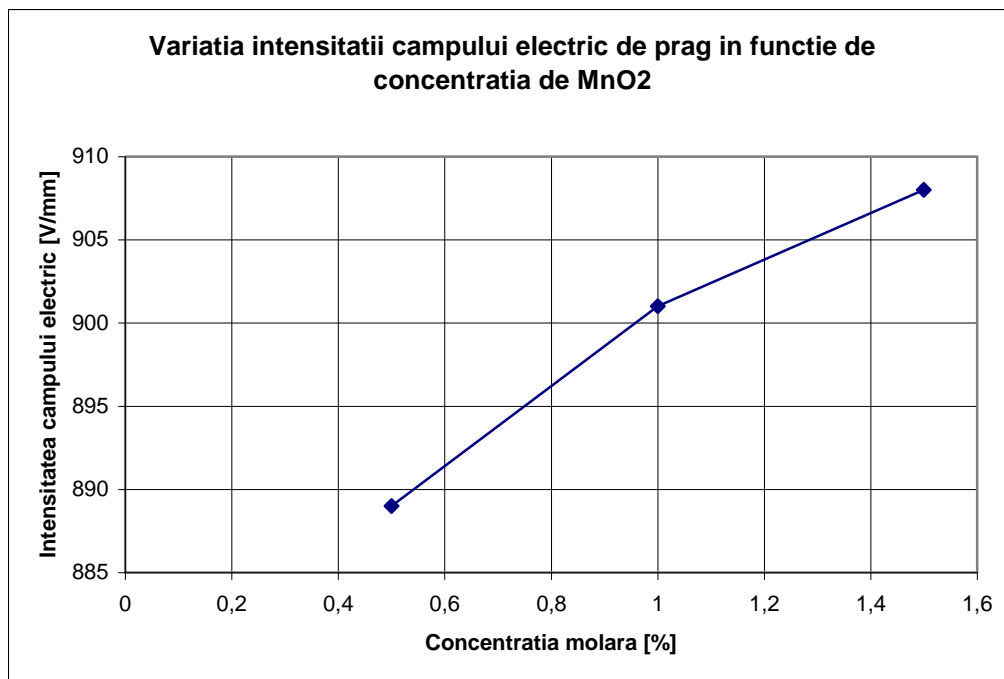


Fig.7.6. Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația MnO₂

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.6., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a tensiunii de prag (și a intensității câmpului electric de prag) odată cu creșterea concentrației molare de MnO₂, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de MnO₂ are o influență mai redusă asupra intensității electrice de prag, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.3.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Cr_2O_3 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului. Tensiunea la care apare acest curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm].

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.7.

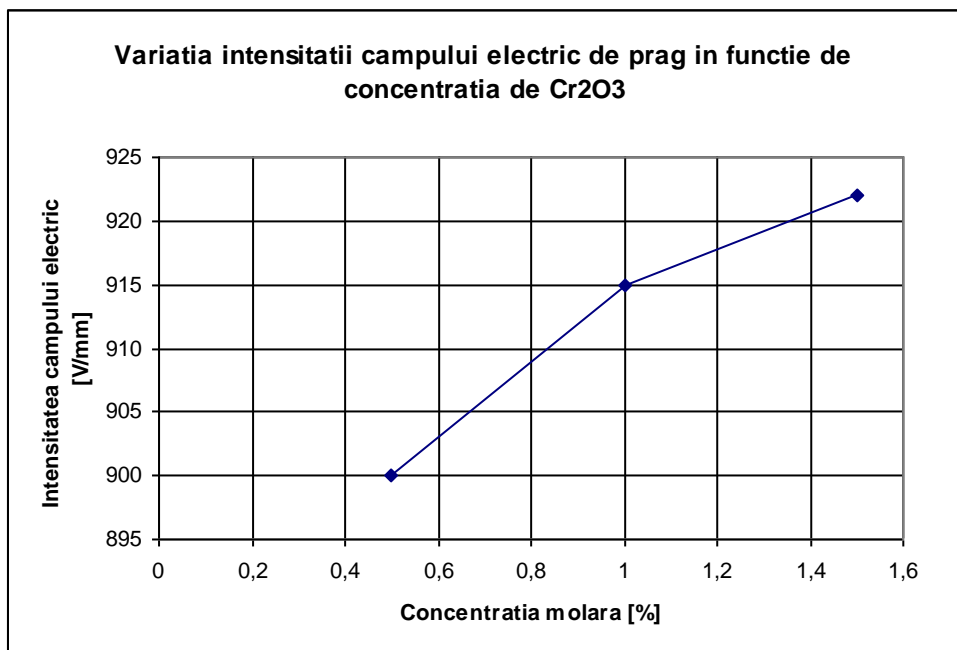


Fig.7.7. Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Cr_2O_3

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.7., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a tensiunii de prag (și a intensității câmpului electric de prag) odată cu creșterea concentrației molare de Cr_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurăți;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Cr_2O_3 are o influență mai mare asupra intensității electrice de prag, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, fiind pe poziția a doua după Sb_2O_3 .

7.3.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Co_3O_4 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului. Tensiunea la care apare acest curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm].

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.8.

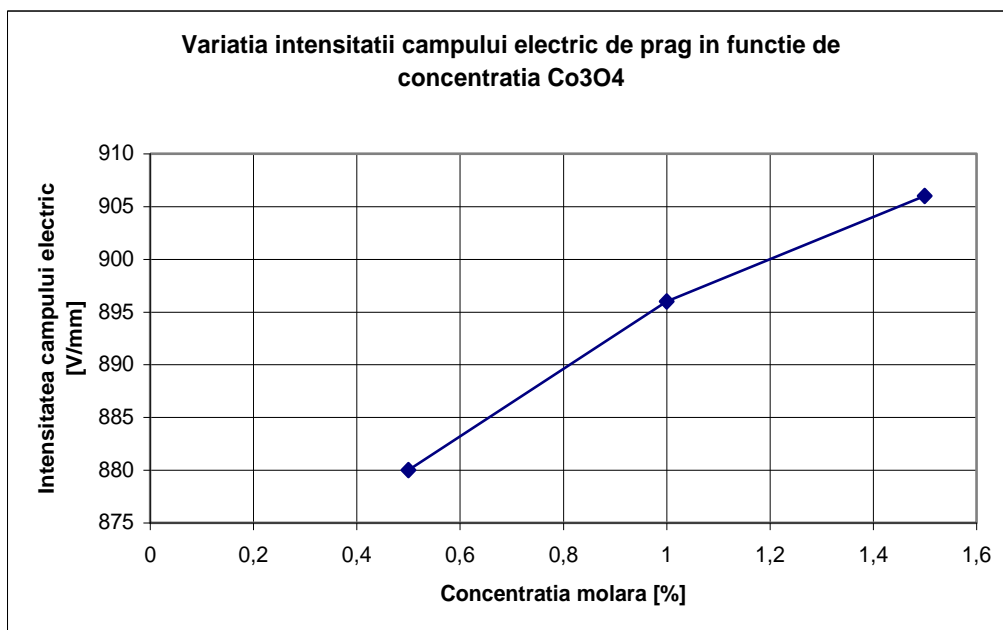


Fig.7.8. Caracteristica intensității electrice de prag pentru variația Co_3O_4

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.8., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a tensiunii de prag (și a intensității câmpului electric de prag) odată cu creșterea concentrației molare de Co_3O_4 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;

- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Cr_2O_3 are o influență mai mare asupra intensității electrice de prag, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, fiind pe prima poziție.

7.4. Măsurători ale coeficientului de neliniaritate (α)

Un al treilea set de măsurători vizează determinarea coeficientului de neliniaritate al fiecărui varistor în jurul tensiunii de prag (de deschidere) și trasarea unei caracteristici simple a dependenței coeficientului de neliniaritate în funcție de concentrația molară a fiecărui varistor, pornind de la ideea stabilirii unei eventuale dependențe clare între concentrația de aditivi și această mărime.

Coeficientul de neliniaritate α [adimensional] este definit și calculat în condițiile explicate în capitolele anterioare, prin diferențe succesive ale valorilor caracteristicii electrice.

Tensiunea la care apare acest curent de deschidere, de 1 mA, este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm]. Prin diferențe între valorile succesive apropiate ale intensității curentului electric și a câmpului electric vom calcula coeficientul de neliniaritate, după formula:

$$\alpha = \frac{\ln I_2 - \ln I_1}{\ln U_2 - \ln U_1} \quad (7.1)$$

(obținută prin explicitarea diferențialelor ca diferențe finite).

Toate încercările au fost realizate utilizând aparatura și instalațiile din dotarea L.G.E.-Laplace Toulouse, descrise în capitolele anterioare.

Dacă în situația anterioară s-a urmărit compararea caracteristicilor electrice pentru fiecare concentrație, valoarea coeficientului de neliniaritate este o singură valoare, deci interesează dependența acestor 3 valori față de concentrația molară.

Se vor trasa 4 asemenea caracteristici, fiecare pentru o anumită familie de varistoare, la care variază concentrația molară a câte unuia din aditivi:

7.4.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 1, 2 și 3 % Sb_2O_3 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.9.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.9., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea concentrației molare de Sb_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;

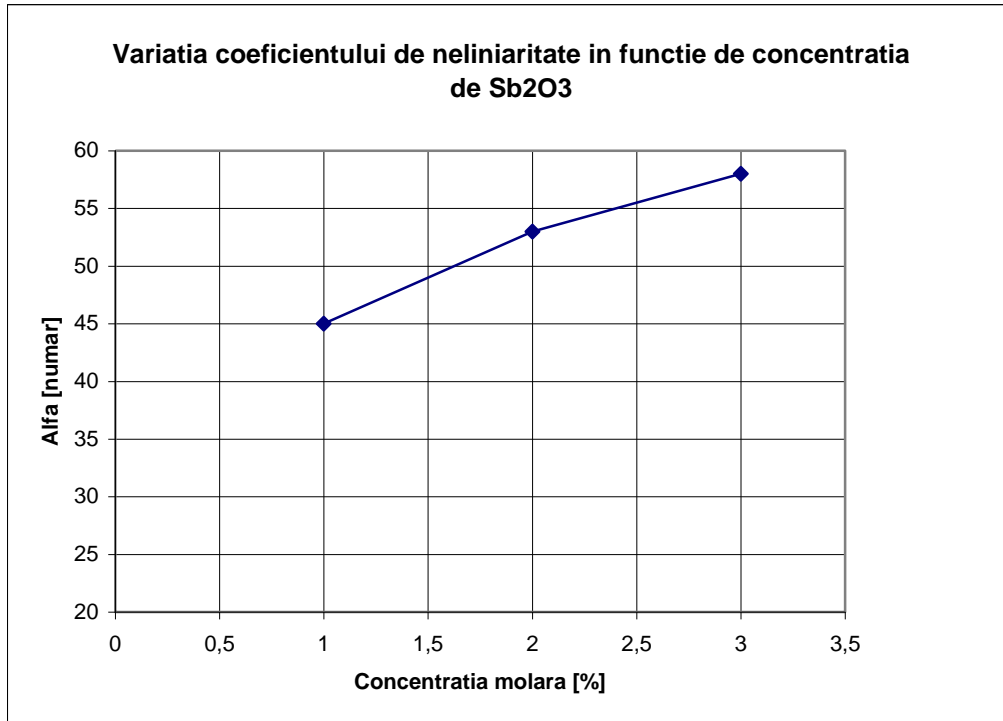


Fig.7.9. Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Sb₂O₃

- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Sb₂O₃ are o influență mare asupra coeficientului de neliniaritate, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.4.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO₂

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % MnO₂, supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.10.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.10 putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea concentrației molare de MnO₂ ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;

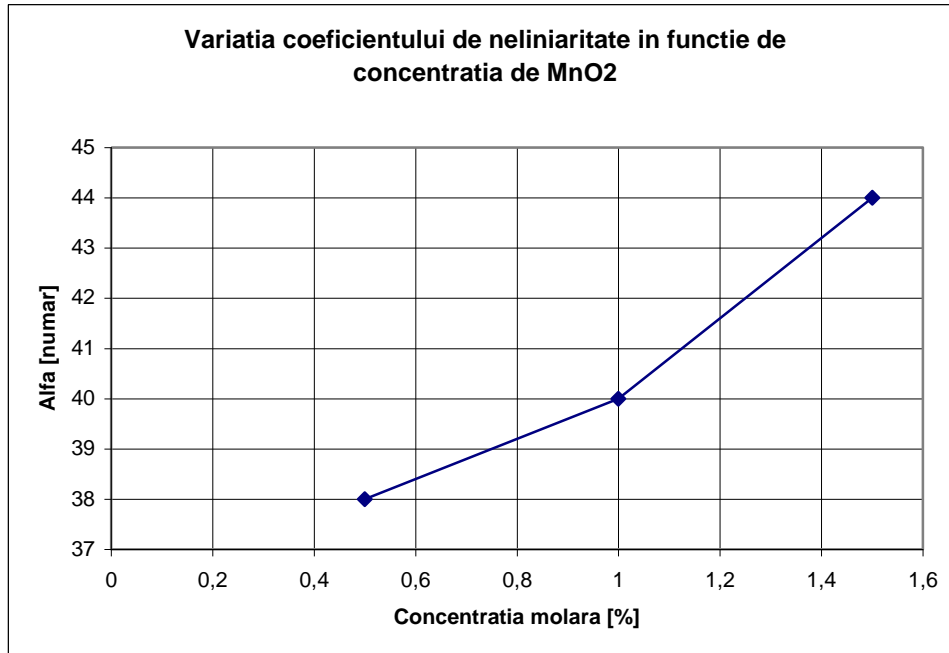


Fig.7.10. Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația MnO₂

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de MnO₂ nu are o influență prea mare asupra coeficientului de neliniaritate, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.4.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr₂O₃

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Cr₂O₃, supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.11.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.11 putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea concentrației molare de Cr₂O₃, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;

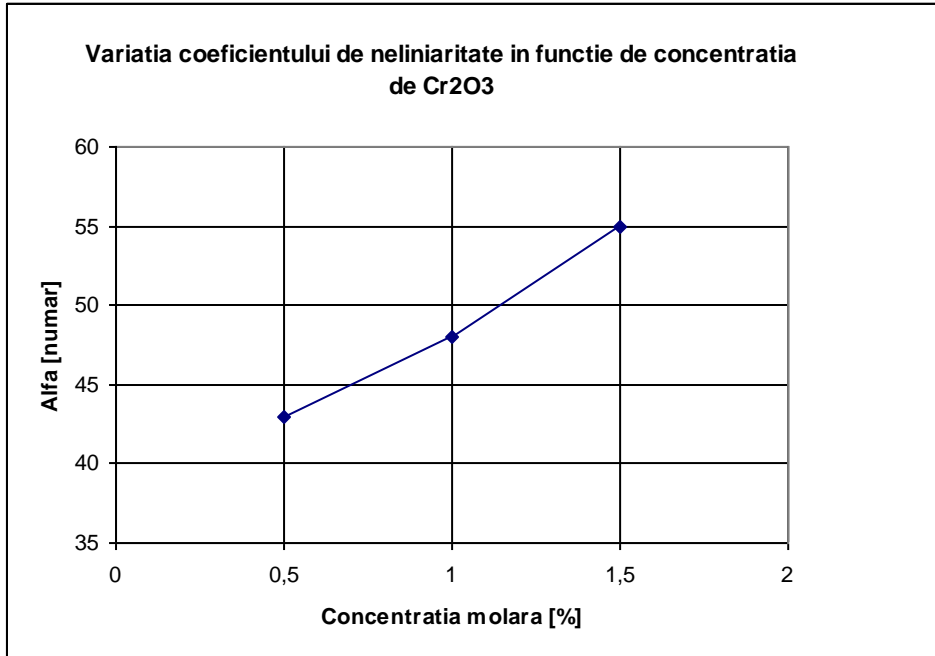


Fig.7.11. Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Cr_2O_3

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Cr_2O_3 are o influență mare asupra coeficientului de neliniaritate, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, unde reiese că este cel de-al doilea aditiv important, după Sb_2O_3 .

7.4.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Co_3O_4 , supuse polarizării în curent continuu, până la atingerea curentului de 1 mA, corespunzător deschiderii electrice a varistorului.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.12.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.12 putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii coeficientului de neliniaritate odată cu creșterea concentrației molare de Co_3O_4 ceea ce trădează o creștere a

sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la limită la o încălzire nepermisă a varistorului;

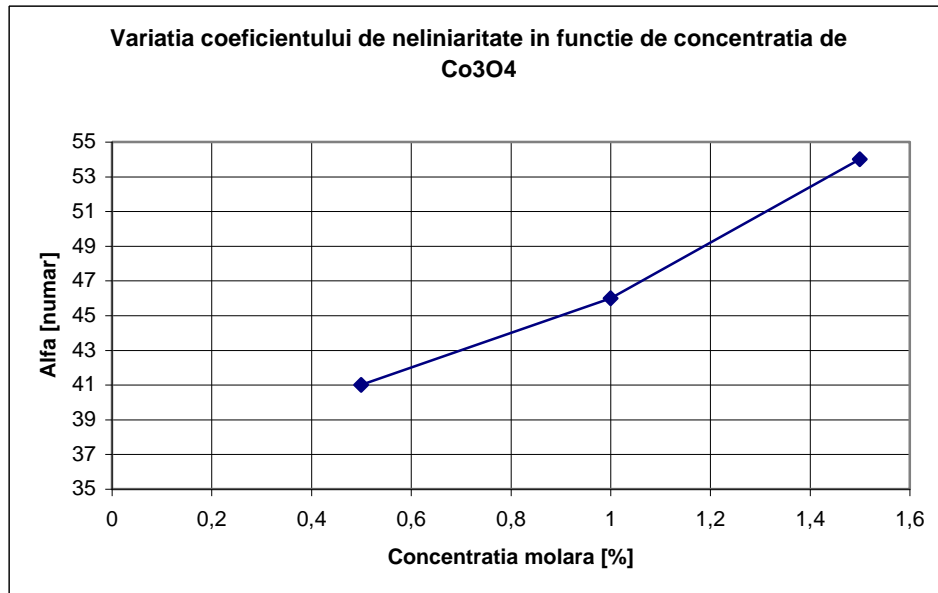


Fig.7.12. Caracteristica coeficientului de neliniaritate pentru variația Co_3O_4

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Regăsim ca valabilă afirmația de la care am pornit, anume că tensiunea de deschidere a varistoarelor este în jurul a 300-315 V, când curentul ajunge la o valoare de cca 1 mA, ceea ce confirmă buna dimensionare a acestora;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de MnO_2 are o influență destul de mare asupra coeficientului de neliniaritate, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, unde reiese că este primul aditiv important, urmat de către ceilalți.

7.5. Măsurători în regim de impuls

Un al patrulea set de măsurători vizează determinarea tensiunilor reziduale, în regim de impuls, pentru fiecare varistor (de fapt a intensității electrice reziduale) și trasarea unei caracteristici simple a dependenței tensiunii reziduale în funcție de concentrația molară a fiecărui varistor, pornind de la ideea stabilirii unei eventuale dependențe clare între concentrația de aditivi și această mărime.

Dintre toate mărimile care caracterizează regimul de impuls s-a ales tensiunea reziduală, deoarece oferă o imagine clară asupra duranței varistorului mai mult decât oricare alta, fiind, practic, mărimea care interesează în primul rând pe producătorul de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor.

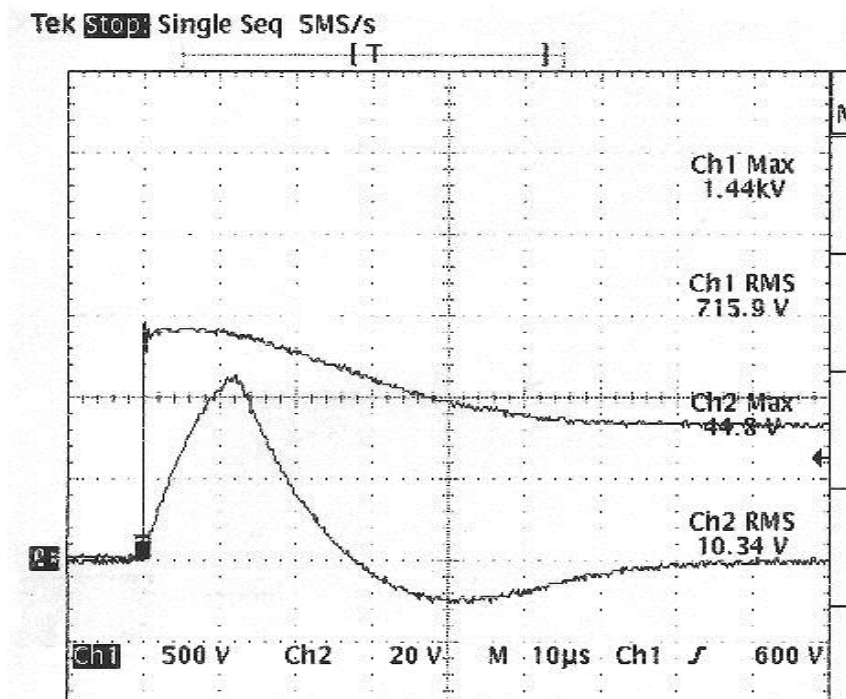
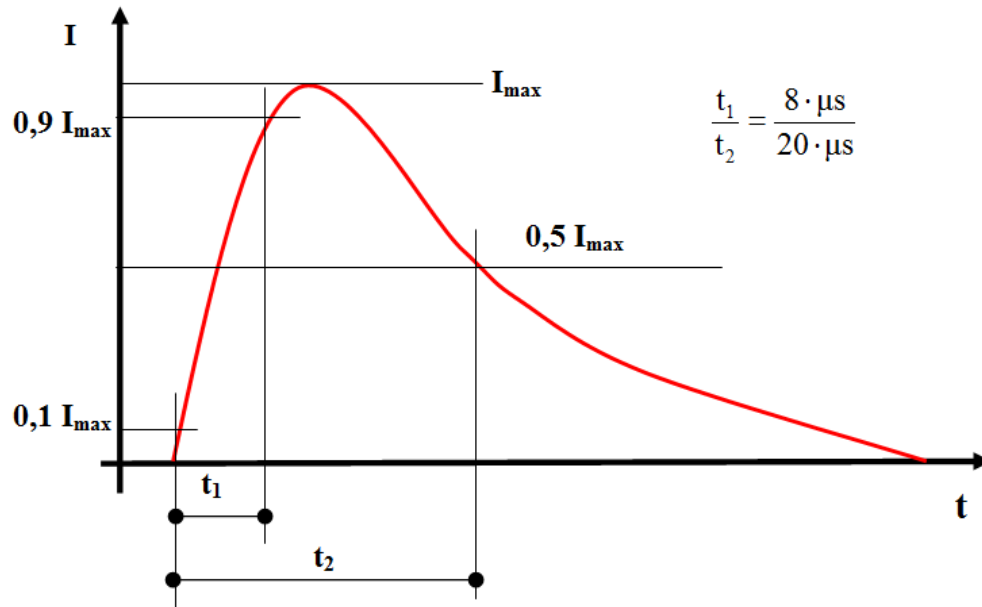


Fig.7.13. Impulsul pentru testare
(forma standard pentru curent și oscilogramă pentru curent și tensiune)

Reamintim că intensitatea electrică reziduală E_s este corespunzătoare raportului dintre tensiunea de reziduală a varistorului și grosimea (înălțimea) acestuia, d , câmpul electric în interiorul piesei fiind considerat omogen, cu linii paralele. Tensiunea reziduală (și intensitatea electrică corespunzătoare), pentru impulsul tip 8/20 μ s se măsoară la cca. 35 μ s de la aplicarea impulsului; Este măsurată în [V/mm], utilizând o oscilografie a impulsului. În maximum 80-100 μ s de la aplicarea impulsului, tensiunea va reveni la normal, dar tensiunea reziduală măsurată la 35 μ s dă o informație sintetică extrem de utilă despre viteza de reacție cumulată cu capacitatea de absorbție în energie, necesară pentru evaluarea performanțelor dinamice și a duranței varistorului, din prisma consumatorului protejat de către varistor și a tensiunii pe care acesta trebuie să o suporte pentru un scurt interval de timp. Evaluarea altor mărimi asociate regimului de impuls se face utilizând secvența de program C, descrisă în Anexa 2.

În Fig. 7.13. este prezentată forma de undă de impuls de curent tip 8/20 μ s, ca formă standardizată în curent și ca oscilogramă reală în curent și tensiune. Valoarea maximă a tensiunii este de 1,5 kV.

Toate încercările au fost realizate utilizând aparatura și instalațiile din dotarea L.G.E.-Laplace Toulouse, descrise în capitolele anterioare. Aparatura este cea uzuală, iar pentru determinări s-au respectat procedurile standardizate, valabile în condițiile normale de exploatare. Nici unul dintre varistoare nu a fost distrus în urma testelor, lucru absolut normal, dată fiind destinația acestora și regimul încercărilor.

Dacă în situația anterioară s-a urmărit compararea caracteristicilor electrice pentru fiecare concentrație, valoarea intensității electrice de prag este o singură valoare, deci interesează dependența acestor 3 valori față de concentrația molară.

Chiar dacă timpul de înjumătățire al curentului este de 20 μ s, acesta nu corespunde cu înjumătățirea tensiunii care este undeva pe la 40, 50 μ s. De aceea, evaluarea la 35 μ s este relativ concludentă.

Se vor trasa 4 asemenea caracteristici, fiecare pentru o anumită familie de varistoare, la care variază concentrația molară a câte unuia din aditivi:

7.5.1. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Sb_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 1, 2 și 3 % Sb_2O_3 , supuse unui impuls standard de curent tip 8/20 μ s, la o valoare maximă a tensiunii aplicate de cca. 1,5 kV. Tensiunea reziduală care apare la 35 μ s de la aplicarea impulsului de curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm]. Oscilogramele impulsurilor sunt prezentate în Anexa 3. Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.14.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.14., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii intensității electrice reziduale odată cu creșterea concentrației molare de Sb_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la expunerea mai lungă la tensiune înaltă a consumatorului care trebuie protejat;

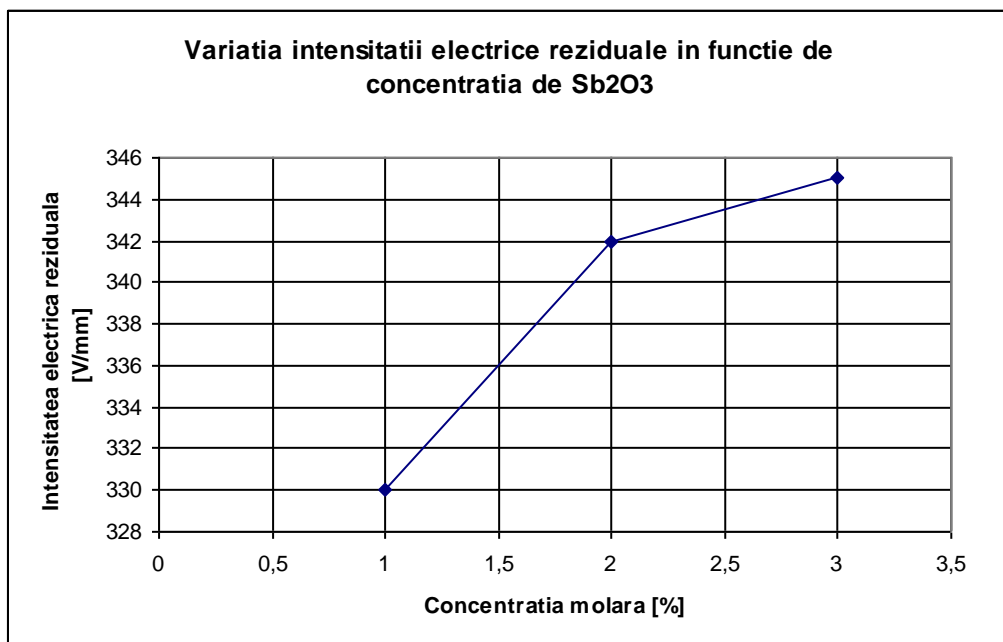


Fig.7.14. Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Sb₂O₃

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Sb₂O₃ are o influență mare asupra intensității electrice reziduale, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.5.2. Caracteristica obținută prin variația concentrației de MnO₂

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % MnO₂, supuse unui impuls standard de curent tip 8/20 μs, la o valoare maximă a tensiunii aplicate de cca. 1,5 kV. Tensiunea reziduală care apare la 35 μs de la aplicarea impulsului de curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm]. Oscilogramele impulsurilor sunt prezentate în Anexa 4.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.15.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.15., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii intensității electrice reziduale odată cu creșterea concentrației molare de MnO₂, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la expunerea mai lungă la tensiune înaltă a consumatorului care trebuie protejat;

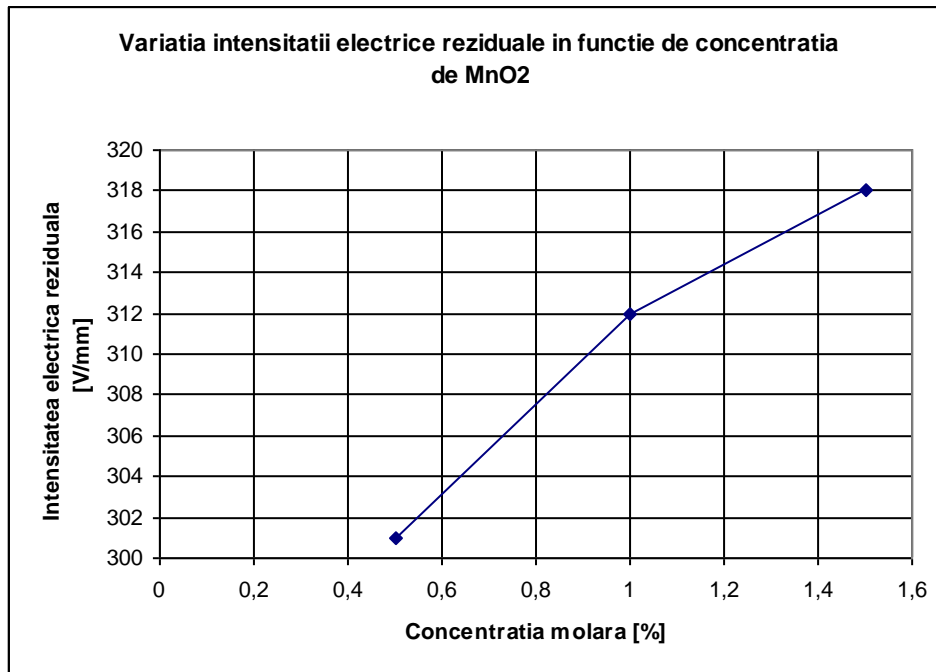


Fig.7.15. Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația MnO_2

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor măsurăți;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de MnO_2 are o influență mare asupra intensității electrice reziduale, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale.

7.5.3. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Cr_2O_3

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Cr_2O_3 , supuse unui impuls standard de curent tip 8/20 μs , la o valoare maximă a tensiunii aplicate de cca. 1,5 kV. Tensiunea reziduală care apare la 35 μs de la aplicarea impulsului de curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm]. Oscilogramele impulsurilor sunt prezentate în Anexa 5.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.16.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.16., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii intensității electrice reziduale odată cu creșterea concentrației molare de Cr_2O_3 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la expunerea mai lungă la tensiune înaltă a consumatorului care trebuie protejat;

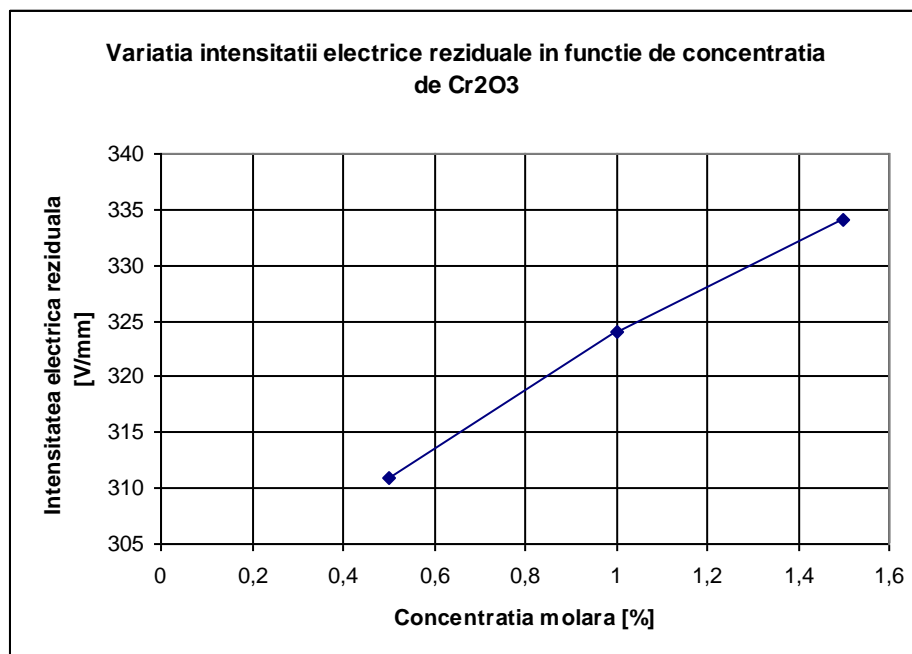


Fig.7.16. Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Cr_2O_3

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fii considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Cr_2O_3 are o influență mare asupra intensității electrice reziduale, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, fiind al doilea aditiv ca influență.

7.5.4. Caracteristica obținută prin variația concentrației de Co_3O_4

Pentru acest set de măsurători s-au utilizat varistoarele artisanale având concentrațiile molare de 0,5, 1 și 1,5 % Cr_2O_3 , supuse unui impuls standard de curent tip 8/20 μs , la o valoare maximă a tensiunii aplicate de cca. 1,5 kV. Tensiunea reziduală care apare la 35 μs de la aplicarea impulsului de curent este împărțită la 3 mm, rezultând valoarea intensității câmpului electric în [V/mm]. Oscilogramele impulsurilor sunt prezentate în Anexa 6.

Caracteristica rezultantă este prezentată în Fig.7.17.

Analizând măsurătorile sintetizate în graficul din Fig.7.17., putem formula următoarele concluzii:

- Se remarcă o creștere a valorii intensității electrice reziduale odată cu creșterea concentrației molare de Co_3O_4 , ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la expunerea mai lungă la tensiune înaltă a consumatorului care trebuie protejat;

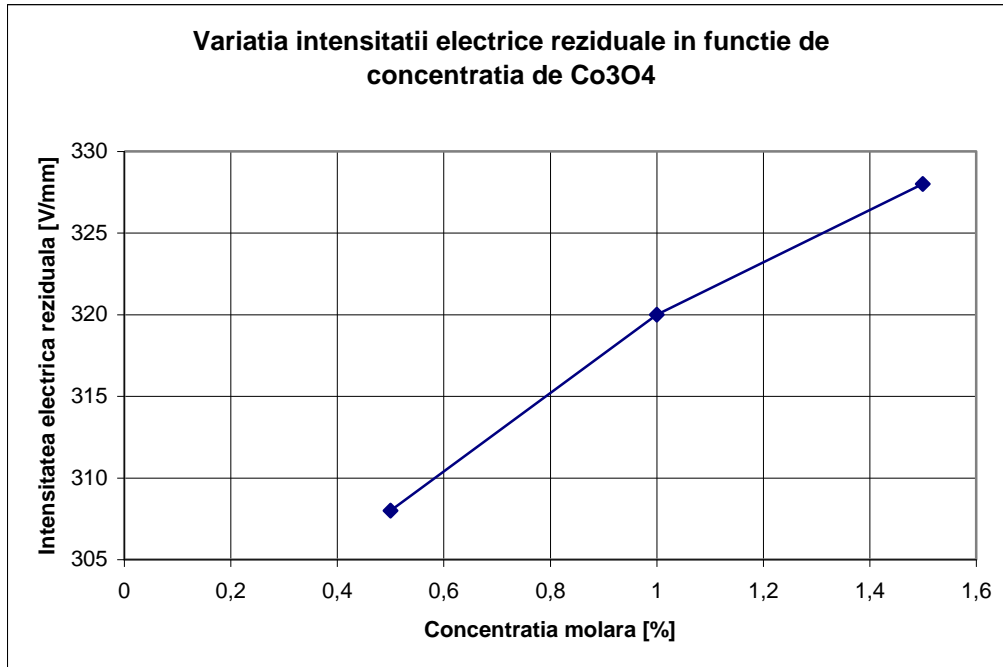


Fig.7.17. Caracteristica intensității electrice reziduale pentru variația Co_3O_4

- Caracteristicile sunt în formă brută, nefiind interpolate, tocmai pentru a arăta variația reală a parametrilor mășurați;
- Dependența finală ar putea fi considerată ca liniară, utilizând o interpolare adecvată;
- Așa cum era de așteptat, concentrația mare de Co_3O_4 are o influență mare asupra intensității electrice reziduale, lucru demonstrat prin metoda planurilor factoriale, fiind al treilea aditiv ca influență.

7.6. Concluzii

Prezentul capitol a realizat un scurt studiu asupra influenței concentrației a 4 dintre cei 5 oxizi aditivi asupra parametrilor electrice ai acestora, pentru materialele cu 5 oxizi aditivi, concentrația Bi_2O_3 fiind menținută constantă.

Mășurătorile au vizat stabilirea unor compoziții chimice ușor de reprodus tehnologic, dar și eficiente și sigure din punct de vedere al proprietăților electrice de material.

Prezentul capitol se dorește a fi o continuare a cercetării și o verificare a concluziilor obținute prin aplicarea metodei planurilor factoriale.

Aceste compoziții chimice sunt noi și originale, realizate în scopul de a oferi o variantă simplă de fabricație a unui varistor, ușor de reprodus de către orice producător de asemenea dispozitive electronice de putere. Prin urmare, producția de serie a acestor dispozitive electronice de putere bazate pe ceramici semiconductoare este o activitate pur empirică, bazată pe cercetări simple, care țin și de optimizarea

concentrației fiecărui oxid aditiv, prin experimente și teste succesive, combinate uneori cu elemente de fizica solidului și tehnologia compușilor silicați.

Ameliorarea proprietăților electrice ale varistoarelor se poate face atât prin optimizarea concentrației fiecărui constituent, lucru vizat de acest capitol, cât și prin modificarea parametrilor ciclului termic de sinterizare, în Capitolul 5.

Principalele concluzii aferente fiecărei etape a studiului au fost detaliate la finalul fiecărei măsurători efectuate.

Experimentele din acest capitol au vizat studiul influenței concentrației oxizilor aditivi asupra parametrilor varistoarelor care au în compoziția lor 5 oxizi aditivi în scopul definirii unor parametri tehnologici.

Referitor la compoziția varistoarelor, s-au tras următoarele concluzii generale:

- Orice creștere a concentrației vreunui oxid aditiv produce o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate, a intensității electrice de deschidere sau a intensității electrice reziduale în cazul impulsului, precum și a caracteristicilor curent-tensiune, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului sau la asigurarea unui grad de protecție insuficient;
- Variația principalelor mărimi monitorizate (coeficient de neliniaritate, intensitate electrică de câmp de deschidere, intensitate electrică de câmp de închidere) are o formă care poate fi aproximată ca liniară, în anumite condiții, în funcție cu creșterea concentrației de oxizi aditivi;
- Ecuațiile care stabilesc influența fiecărui oxid aditiv, determinate statistic prin intermediul metodei planurilor factoriale, au fost verificate experimental, în totalitate, ordinea importanței oxizilor fiind:
Poz.1. Sb_2O_3 , Poz.2. Cr_2O_3 , Poz.3. Co_3O_4 , Poz.4. MnO_2 .
- Din rațiuni de dimensiuni ale aparatului de încercare din dotarea Laboratorului LAPLACE L.G.E.T., s-a optat pentru realizarea și încercarea unor varistoare tip disc pentru joasă tensiune, cele cilindrice, pentru înaltă tensiune fiind mai dificil de încercat.
- Au fost vizate proprietățile de material, care nu sunt influențate prea mult de dimensiunea piesei varistor realizată din acel material. Toate încercările au fost realizate utilizând aparatul descris anterior, în conformitate cu normativele și procedurile de încercare standardizate.

7.7. Contribuții personale

Acest capitol este realizat integral pe baza contribuțiilor proprii ale autoarei. Dintre acestea vom enumera:

- elaborarea unor compoziții chimice originale bazate pe materialul cu 5 oxizi aditivi;
- identificarea unor valori ale concentrației fiecărui oxid aditiv, care pot fi modificate în scopul îmbunătățirii acestuia;
- fabricarea a 12 de varistoare, având diferite specificații ale concentrațiilor de Sb_2O_3 , MnO_2 , Cr_2O_3 , Co_3O_4 ;

- stabilirea pierderilor masice pentru diversele compoziții chimice, în vederea compensării lor;
- adaptarea tehnologiei de fabricație existentă în cadrul L.G.E. Laplace -U.P.S. Toulouse pentru producerea unor serii mici de varistoare;
- efectuarea de teste și măsurători în curent continuu-polarizare și curent de impuls, în scopul caracterizării acestor materiale;
- stabilirea unui set de concluzii care poate fi esențial pentru definirea unei noi tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici;

8. Concluzii și perspective

8.1. Rezultatele cercetării

În cadrul acestui capitol rezervat concluziilor vom prezenta mai întâi rezultatele cercetării, urmând ca apoi să expunem concluziile și contribuțiile personale ale autoarei.

Vom detalia, în continuare, principalele rezultate ale prezentei teze.

Rezultatele studiilor teoretice

Dintre cele mai importante rezultate ale studiilor teoretice efectuate amintim:

- Stabilirea principalilor parametri și a principalelor mărimi care intervin în domeniul varistoarelor pe bază de amestecuri de oxizi metalici;
- Descrierea principalelor tipuri de echipamente destinate producției și încercării varistoarelor;
- Documentarea privind normativele aplicate pentru încercările varistoarelor pe bază de oxizi metalici;
- Inventarierea tuturor soluțiilor de măsurare a parametrilor de material ai varistoarelor;
- Precizarea criteriilor de performanță ale echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor care integrează varistoare pe bază de oxizi metalici (ZnO în primul rând);
- Studiul echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor și al posibilelor configurații ale acestora;
- Culegerea tuturor datelor legislative și economice privind oportunitatea unor noi materiale și tehnologii de fabricație a varistoarelor;
- Analiza compozițiilor chimice existente pe piață, pentru diverse varistoare;
- Detalierea elementelor procesului de fabricație al varistoarelor;
- Identificarea temperaturii și presiunii de sinterizare ca fiind esențiale pentru ameliorarea performanțelor electrice și energetice ale varistoarelor;
- Descrierea principalelor metode de optimizare a procesului tehnologic;
- Selecția unor aditivi, prin a căror variație se pot modifica favorabil proprietățile de material ale varistoarelor;
- Sinteza noțiunilor teoretice legate de mecanismele conducției și degradării varistoarelor;
- Formularea matematică parțială a problemelor de ierarhizare a influenței aditivilor, prin metoda planurilor factoriale;
- Delimitarea influenței fiecărui oxid aditiv asupra proprietăților electrice și energetice ale varistoarelor;
- Scrierea principalelor funcții polinomiale ale metodei planurilor factoriale;
- Definirea unor noi domenii de aplicație ale varistoarelor concepute;
- Calculul parametrilor de material;
- Justificarea luării în considerare a unor anumite materiale;
- Propunerea unor noi aditivi;
- Caracterizarea materialelor obținute;
- Sintetizarea concluziilor aferente;

Rezultatele cercetării aplicative

Cele mai importante aplicații ale studiilor teoretice sunt:

- Caracterizarea fizico-chimică a materialelor utilizate la fabricația varistoarelor;
- Elaborarea unor noi compoziții chimice ale acestor varistoare;
- Formularea unor indicatori sintetici ai performanțelor fizico-chimice ale varistoarelor;
- Deducerea cerințelor optime ale unui echipament de protecție împotriva supratensiunilor;
- Introducerea indicatorilor de fiabilitate și statistică în evaluarea performanțelor varistoarelor;
- Realizarea unui algoritm de variație a concentrației aditivilor;
- Formularea funcțiilor polinomiale aferente metodei planurilor factoriale;
- Alegerea echipamentelor de testare adecvate, atât în regim permanent, cât și în regim de impuls;
- Elaborarea unor materiale varistoare absolut originale, bazate pe 2 și respectiv 5 oxizi aditivi;
- Definirea limitelor de temperatură ale ciclului de sinterizare;
- Conceperea unor noi cicluri termice de sinterizare;
- Implementarea varistoarelor pe bază de ZnO în structura altor echipamente de protecție împotriva supratensiunilor destinate a funcționa în structura rețelelor de telecomunicații clasice;
- Stabilirea unor mărimi ale materialului varistor esențiale pentru evaluarea proprietăților sale (coeficientul de neliniaritate, combinat cu caracteristica electrică, intensitatea câmpului electric de deschidere);
- Determinarea metodelor de calcul pentru optimizarea procesului tehnologic;
- Utilizarea unei metode noi și originale de proiectare a echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor cu varistoare pe bază de oxizi metalici, aplicabile pe rețeaua de joasă tensiune;
- Construirea unui sistem electric de conectare a varistoarelor disc, aplicabil în situația dată.

Rezultatele tehnice și experimentale

Cele mai importante soluții tehnice propuse, sau realizări practice și experimentale, sunt:

- Alegerea unor traductoare specifice performante pentru măsurarea diferitelor mărimi importante pentru procesul tehnologic de fabricație al varistoarelor;
- Stabilirea unor soluții tehnice originale privind construcția varistoarelor disc;
- Determinarea pierderilor masice pentru fiecare configurație de varistoare propuse;
- Montajul, programarea și calibrarea unor echipamente (pentru producție, pentru testare, etc.);
- Interfațarea traductoarelor cu structurile ierarhice superioare;
- Realizarea a 2 serii de 7 varistoare precum și a două alte serii a câte 2 varistoare destinate studiului influenței temperaturii și, respectiv, presiunii de sinterizare, asupra varistoarelor, precum și a altor încă două serii;
- Detalierea procedurii de sinterizare conceput;
- Configurarea hardware a standurilor de încercări;

- Efectuarea tuturor măsurătorilor aferente fiecărei serii de varistoare;
- Structurarea parametrilor de material;
- Filtrarea informațiilor conținute în evoluția mărimilor monitorizate;
- Scrierea secvențelor de program necesare pentru materializarea metodei planurilor factoriale;
- Ierarhizarea importanței fiecărui oxid aditiv;
- Introducerea și rularea aplicației C pentru metoda planurilor factoriale;
- Testarea rezultatelor teoretice privind parametrii de sinterizare;
- Analiza fiecărei concentrații de aditivi propuse;
- Verificarea experimentală a tuturor proprietăților electrice și energetice ale varistoarelor;
- Propunerea unei noi tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici

8.2. Concluziile principale

Așa cum se observă din structura tezei, fiecare capitol are în încheiere un subcapitol care detaliază principalele concluzii specifice capitolului respectiv. De aceea nu vom insista asupra tuturor concluziilor, ci doar asupra celor mai importante dintre ele, relevante pentru întregul demers.

Dintre acestea enumerăm:

- Legislația în domeniul echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor există în România, dar nu este într-un total aplicată;
- Cu privire la compoziția chimică a varistoarelor, se poate concluziona că aditivii pot fi împărțiți în două categorii: primii sunt compuși ai oxizilor ai căror cationi participă direct la formarea cristalelor elementare, iar alții, care difuzează în interiorul cristalelor, asigurând performanțele electrice de nelinearitate ale varistoarelor;
- Ameliorarea performanțelor electrice și energetice ale acestor materiale poate fi făcută în primul rând prin cercetări legate de domeniul ingineriei materialelor semiconductoare, acest domeniu având un caracter interdisciplinar, fiind la limita dintre ingineria chimică și ingineria electrică;
- Cercetările din domeniul cristalografiei sau fizicii solidului pot furniza doar modele matematice pentru studiul acestor materiale, care pot conduce la stabilirea unor soluții tehnice pentru ameliorarea tehnologiei de fabricație a acestora;
- În literatura de specialitate s-a demonstrat că proprietățile non-ohmice (neliniare) ale materialelor ceramice semiconductoare pe bază de amestecuri de oxizi metalici (în principal ZnO aditivat cu oxizi de Bi, Co, Mn, Sb, Cr) sunt datorate dublei bariere de potențial care se formează la suprafața joncțiunii dintre granulele de oxid majoritar și stratul intergranular;
- Stabilirea mecanismului conducției, degradării și distrugerii varistoarelor este esențială, din punctul de vedere al fizicii materialelor, care oferă elementele directe, dar și al ingineriei chimice (producătorul de semiconductori) și ingineriei electrice (utilizatorul de semiconductori);
- Indiferent de tipul, forma sau domeniul de utilizare al varistoarelor, tehnologia lor de fabricație comportă aceleași faze ale procesului tehnologic, descrise succint în acest capitol. Tehnologia pusă la punct la L.G.E. Toulouse este una dintre cele mai performante din lume, la ora actuală;

- Proprietățile fizico-chimice ale varistoarelor, și, deci, tehnologia de fabricație, prezintă un grad ridicat de empirism. Dintre aceștia cei mai importanți factori sunt:
 - Compoziția chimică a amestecului inițial de pulberi;
 - Granulația pulberilor constituente;
 - Temperatura tratamentelor termice;
 - Profilul curbei tratamentelor termice;
 - Modul de îmbrăcare al corpului varistorului;
 - Proprietățile electrice ale pastei conductoare din care vor rezulta electrozii;
- Dintre aceste posibile direcții de ameliorare s-a optat pentru o nouă compoziție chimică (2 și 5 oxizi aditivi, în diverse concentrații), precum și modificarea parametrilor termici (temperatura și ciclul) sau de presiune (ai sinterizării), realizându-se mai multe serii de varistoare disc, de 30 mm diametru și 3 mm în grosime;
- Pentru aceste varistoare subțiri, destinate a funcționa la tensiuni reduse, pierderile masice sunt mari, prin urmare trebuie luate foarte atent în considerare, pentru a nu periclita celelalte proprietăți ale varistorului final, necesitând compensare, prin adăugarea de amestec inițial suplimentar, deoarece pot ajunge până la 10-15% în situația varistoarelor cu 5 oxizi aditivi;
- Orice îmbunătățire propusă a tehnologiei de fabricație (creștere temperatură și presiune de sinterizare) produce, ca un efect secundar, normal, o deplasare în sus a caracteristicilor coeficientului de neliniaritate și a caracteristicilor curent-tensiune, ceea ce trădează o creștere a sensibilității acestor materiale, care poate fi benefică în principiu, dar poate duce la o încălzire nepermisă a varistorului;
- Materialul bazat pe 5 oxizi aditivi este mult mai sensibil din punct de vedere electric decât cel bazat pe 2 oxizi aditivi, mai ales la tensiunile reduse, sub cea de deschidere (prag), ceea ce face ca acest material să fie mai bun pentru aplicațiile din domeniul electronicii sau din zona de 230 Vef, pe când cel cu 2 oxizi, mult mai robust și rigid, putând fi utilizat pentru medie și înaltă tensiune;
- Temperatura optimă de sinterizare, pentru ambele compoziții de varistoare rămâne stabilizată în jurul a 1250 °C – 1300 °C, deoarece aici se obține un maxim rezonabil al caracteristicilor curent-tensiune, fără a provoca o creștere nejustificată a sensibilității varistorului, care ar putea crea ambalare termică ulterioară sau funcționarea instabilă;
- Presiunea optimă de sinterizare, din punct de vedere al tensiunii de deschidere și al coeficientului de neliniaritate, rămâne cea de cca. 500 de kgf/cm², deoarece poate fi realizată și pe instalații mai simple ca și construcție, reducând costurile de fabricație ale varistoarelor;
- După deschidere, comportamentul varistoarelor este oarecum asemănător, funcția de protecție fiind astfel asigurată, indiferent de tensiunea la care sunt expuse varistoarele, de amestecul inițial sau de parametrii ciclului de sinterizare;
- Metoda planurilor factoriale, se adaptează pentru orice cercetare experimentală din chimie și ingineria chimică, unde rezultatul final depinde de mai mulți factori (în primul rând concentrații sau purități ale unor compuși de bază, dar și temperaturi, presiuni, etc.);
- Mărimile de tip răspuns care s-au evaluat au fost:
 - α (coeficientul de neliniaritate);
 - E_s [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag);
 - J_F [μ A/cm²], (densitatea curentului de scurgere).

- S-au luat în calcul concentrațiile molare a patru oxizi aditivi, din materialul cu 5 aditivi, ca și factori de care depinde fiecare răspuns, :
 - Sb_2O_3 ;
 - MnO_2 ;
 - Cr_2O_3 ;
 - Co_3O_4 .
- Pentru E_S [V/mm], (intensitatea câmpului electric de prag), regresia polinomială arată că efectul lui Sb_2O_3 este preponderent, având un coeficient de 35,16. Rolul lui Cr_2O_3 este puțin mai redus, având un coeficient de 28,31. Ceilalți constituenți, anume Co_3O_4 și MnO_2 au un rol mai redus asupra tensiunii (și intensității câmpului electric) de deschidere (de prag). Ecuația de regresie nu este extrem de exactă, putând fi corectată prin adăugarea altor termeni, de grad mai ridicat;
- Pentru α (coeficientul de neliniaritate), ecuația regresiei este foarte simplă, ceea ce arată că, surprinzător, numai un singur aditiv are un efect apreciabil asupra lui α . Acest aditiv este MnO_2 ;
- Pentru J_F [$\mu A/cm^2$], (densitatea curentului de scurgere) se constată că nu densitatea curentului de scurgere J_F [$\mu A/cm^2$], depinde liniar de aditivi, ci logaritmul acestei valori. Polinomul de regresie este complex, fiecare dintre aditivi având un rol hotărâtor;
- Variația principalelor mărimi monitorizate are o formă care poate fi aproximată ca liniară, în anumite condiții, în funcție cu creșterea concentrației de oxizi aditivi;
- Ecuațiile care stabilesc influența fiecărui oxid aditiv, determinate statistic prin intermediul metodei planurilor factoriale, au fost verificate experimental, în totalitate, ordinea importanței oxidilor fiind:
 1. Sb_2O_3 , 2. Cr_2O_3 , 3. Co_3O_4 , 4. MnO_2 .
- În cazul unor aplicații complexe, cum ar fi protecția consumatorilor electrocasnici sau similari, sau în cazul rețelelor de telecomunicații, această soluție tehnică, a varistoarelor de tip disc, bazate pe noua tehnologie de fabricație, este avantajoasă și din punct de vedere al exploatarei, dovedind eficiență și fiabilitate în condițiile unei mentenanțe mai puțin pretențioase.

8.3. Contribuțiile personale și originale

Deoarece, așa cum se observă și din structura tezei, fiecare capitol se încheie cu un subcapitol dedicat contribuțiilor personale și acolo unde este cazul, chiar originale, nu vom mai insista asupra fiecăreia dintre contribuțiile evidențiate în capitolele tezei.

În plus, la începutul acestui capitol s-au enumerat rezultatele cercetării, acestea toate fiind consecințe directe ale contribuțiilor personale ale autorului. Se va face doar o prezentare succintă a contribuțiilor personale cele mai importante, alături de o descriere a demersului efectuat.

Lucrarea a debutat cu un studiu teoretic, al problematicii echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor cu varistoare pe bază de ZnO. Acest studiu are dimensiunea unui capitol, fiind o analiză a legislației și a aspectelor tehnico-economice ale acestor echipamente. Cele mai importante contribuții personale ale autorului sunt date de sinteza bibliografică și analiza critică a soluțiilor tehnice existente sau a standardelor în domeniu, a legislației, dar mai ales propunerea unor soluții originale, implementate în situația unor noi tehnologii de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici.

S-a încercat găsirea unor răspunsuri la întrebările:

"Care sunt principalele aspecte economice și legislative legate de problematica echipamentelor de protecție împotriva supratensiunilor?";

"Care sunt particularitățile varistoarelor?"

"Care sunt indicatorii de fezabilitate și de performanță economică ai unor astfel de dispozitive electronice semiconductoare?"

Studiile aferente acestei părți din lucrare au vizat:

- Principalele mărimi întâlnite în acest domeniu de activitate;
- Standardele și reglementările juridice sau tehnice care intervin în această ramură de activitate;
- Determinarea unor indicatori sintetici de evaluare a performanțelor acestor echipamente și dispozitive de protecție.

Următorul capitol a încercat să dea unele răspunsuri la întrebările:

"Care sunt mecanismele conducției în structura varistoarelor?"

"Cum se caracterizează degradarea materialului varistor?"

"Ce abordare este mai benefică în situația ameliorării performanțelor electrice și energetice ale varistoarelor?"

Chiar dacă în acest capitol se întâlnesc și numeroase studii preluate din diferite surse, contribuțiile originale ale autoarei apar destul de proeminent.

Acestea țin în primul rând de abordarea transdisciplinară a unei probleme clar interdisciplinară, care vizează ingineria electrică, ingineria energetică și, nu în ultimul rând, ingineria chimică, fizica materialelor și chiar nanotehnologiile.

Lucrarea continuă cu o analiză a tehnologiei de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici.

Întrebările centrale pe care s-a axat demersul acestui capitol sunt:

"Ce fel de tehnologii de fabricație pot fi alese?"

"Cum pot fi variați parametrii tehnologici, în vederea unor îmbunătățiri ale parametrilor electrici și energetici?"

"Metodele de încercare ale varistoarelor sunt adaptabile noilor cercetări"

Contribuțiile autoarei devin esențiale, meritând să amintim următoarele:

- Alegerea unor parametri ai procedului de fabricație care urmează a fi modificați;
- Elaborarea unei noi tehnologii de fabricație a varistoarelor, bazată pe echipamentele existente;
- Stabilirea unor metode de încercare a varistoarelor tip disc, pentru aplicații la joasă tensiune, care urmează a fi produse;

Modificarea temperaturii și a presiunii de sinterizare au fost primii parametri prin care s-a încercat modificarea tehnologiei de fabricație a acestor dispozitive semiconductoare. Pornind de la alegerea formei și palierelor ciclului termic de sinterizare, până la efectuarea măsurătorilor privind caracteristicile statice curen-tensiune, trecând prin fiecare măsurătoare, întregul demers al acestui capitol încearcă să răspundă la următoarele întrebări:

"Care este influența temperaturii de sinterizare?"

"Cum trebuie aleasă presiunea de sinterizare?"

"Ce echipamente de fabricație și testare ar trebui modificate?"

Contribuțiile autoarei devin esențiale (în zona experimentală), meritând să amintim următoarele:

- Alegerea tuturor echipamentelor aferente;
- Elaborarea a patru serii de varistoare sinterizate la diverse temperaturi și presiuni;
- Realizarea încercărilor experimentale;
- Conceperea unor soluții tehnologice aplicabile de către orice producător de varistoare;

O atenție sporită este acordată în continuare problemelor legate de optimizarea concentrației inițiale a fiecărui oxid aditiv, prin utilizarea unor metode statistice de stabilire a influenței fiecărui oxid asupra proprietăților finale.

S-au avut în vedere următoarele întrebări:

"Cum se poate optimiza compoziția?"

"Care metodă statistică se pretează cel mai bine pentru acest studiu?"

"Ce mărimi pot fi luate ca parametrii efect?"

"Cum arată practic un astfel de program care să dea informațiile necesare?"

Cele mai importante contribuții originale ale autoarei sunt:

- Formularea și studiul unor modele matematice (statistice) capabile să contribuie la definitivarea compoziției chimice finale;
- Evaluarea rezultatelor experimentale pe care se bazează această metodă;
- Identificarea parametrilor, mărimilor și a altor elemente esențiale pentru aplicarea metodei planurilor factoriale;
- Propunerea unui program de calcul al elementelor metodei planurilor factoriale;
- Ierarhizarea influenței oxizilor aditivi, în cazul materialului cu 5 oxizi aditivi;

Întregul demers anterior este continuat, în finalul tezei prin prezentarea rezultatelor experimentale.

Întrebările centrale ale acestui capitol sunt:

"Cum se poate verifica experimental metoda planurilor factoriale?"

"Care este influența reală a fiecărui aditiv?"

"Asupra căror mărimi trebuie intervenit și cum?"

În această parte a lucrării nu putem vorbi decât de contribuții personale ale autoarei, cele mai importante fiind:

- Conceperea unor metode experimentale pentru validarea metodei planurilor factoriale;
- Elaborarea unor noi serii de varistoare destinate încercărilor;
- Stabilirea unor elemente de tehnologie aplicabile de către orice producător de asemenea dispozitive semiconductoare;

8.4. Perspectivele continuării studiului

Procesul de modernizare a tehnologiei de fabricație a varistoarelor pe bază de oxizi metalici va continua și în următorii ani, atât la nivel industrial, cât și în cadrul cercetării aplicative. Legislația aplicabilă, atât la nivel european, cât și în România,

va promova utilizarea de echipamente de protecție împotriva supratensiunilor la toate nivelele de tensiune, lucru care va impulsiona această industrie.

Autoarea își propune ca și pe viitor să conceapă astfel de materiale semiconductoare, destinate electronicii de putere, acest domeniu fiind unul în care interdisciplinaritatea este clară și evidentă.

Rezultatele cercetării au fost valorificate de către producătorii de varistoare (un prim transfer tehnologic fiind posibil cu firma VARSİ d.o.o. Slovenia), precum și de către colectivul de cercetători de la Universitatea Paul Sabatier din Toulouse, unul dintre partenerii tradiționali ai Departamentului de Electroenergetică din cadrul Facultății de Electrotehnică și Electroenergetică de la Universitatea POLITEHNICA Timișoara. Aceste rezultate vor fi utilizate și în proiectarea, construcția și exploatarea unor echipamente de protecție împotriva supratensiunilor destinate unor anumite domenii de tensiune sau unor aplicații dedicate.

Anexa 1. Secveță de program C pentru aplicarea metodei planurilor factoriale

```
#include <iostream.h>
#include <conio.h>
#include <math.h>

int putere (int baza, int exp)
{
    int i, p;
    p=1;
    for (i=1; i<=exp; i++)
        p=p*baza;
    return p;
}

void main (void)
{
    int n, l, s, aux, opt, t0;
    int i, j, k, c1, c2; // indecsi
    int v[33]; // vectorul Y
    int m[33][5]; // matricea de semne
    double calcul;
    double a[16]; // vectorul a

    clrscr();

    // se cere numarul de factori n
    cout<<"n = "; cin>>n;
    cout<<endl;

    // se cere vectorul de valori Y
    l = putere (2, n);
    for (i=1; i<=l; i++)
        {cout<<"Elementul "<<i<<" este: ";
        cin>>v[i];
        cout<<endl;
        }
    cout<<endl;

    // se initializeaza matricea de semne X
    for (j=1; j<=n; j++)
        {aux = putere (2, j-1);
        opt=2;
        for (i=1; i<=l; i+aux)
            {if (opt==2)
```

```

        opt=1;
        else opt=2;
        for (k=1; k<=aux; k++)
            {if (opt==1)
                m[i][j]=1;
                else m[i][j]=-1;
                i++;
            }
        }
    }

// afisam matricea de semne X
cout<<"Matricea X: "<<endl;
for (i=1; i<=n; i++)
    {for (j=1; j<=n; j++)
        if (m[i][j]==1) // pentru aliniere
            cout<<" "<<m[i][j]<<" ";
        else cout<<m[i][j]<<" ";
        cout<<endl;}
cout<<endl;

// calculam primul element din sirul de a
// se rotunjeste (functia FLOOR)
// pentru asta, pastram o variabila double (calcul) si o variabila int (t0)
// in final, se initializeaza a[0] cu valoarea rotunjita
s=0;
for (i=1; i<=n; i++)
    s = s + v[i];
calcul = (double) s/l;
cout<<" a0 nerotunjit este: " <<calcul<<endl;
t0 = floor (calcul+0.5);
a[0]=t0;
cout<<" a0 este: " <<a[0]<<endl;

// calculam primele 4 sau primele 5 elemente din sirul de a, in functie de situatie
for (j=1; j<=n; j++)
    {s=0;
    for (i=1; i<=n; i++)
        s = s + m[i][j]*v[i];
    a[j] = (double) s/l;
    cout<<" a"<<j<<" este: " <<a[j]<<endl;
    }

// calculam restul elementelor din sirul de a
// parcurgem matricea prin doi indcsi, luand in calcul doar cazurile
// cand al doilea index e mai mare decat primul
for (c1=1; c1<=n; c1++)
    for (c2=1; c2<=n; c2++)
        if (c1<c2)

```

```
{s=0;
for (i=1; i<=l; i++)
    s = s + m[i][c1]*m[i][c2]*v[i];
a[j] = (double) s/l;
cout<<"a"<< c1<< c2<<" este: "<<a[j]<<endl;
j++;
}

// afisam solutia finala (suma tuturor a-urilor)
s=0;
for (i=0; i<j; i++)
    s = s + a[i];
cout<<endl<<"In final, a este: "<<s<<endl;

getch();
getch();
}
```

Anexa 2. Procedură C pentru simularea funcționării generatorului de impuls

```
# include <stdio.h>
# include <conio.h>
# include <dos.h>
# include <process.h>
# include <graphics.h>
# include <math.h>
void simulare(void);
void ingraf(void);
void generic(void);
void schema(void);
int u2(int);
float n,tu,tf,c1,c2,r2,r1,t1,t2,stim,stu;
int mx,my,bx,by,cx,cy;
void main(void)
{
    int gdrv,gmod,s,i;
    ingraf();
    detectgraph(&gdrv,&gmod);
    setgraphmode(gmod);
    mx=getmaxx();
    my=getmaxy();
    generic();
    getch();
    clrscr();
    gotoxy(10,5);
    printf("Introduceti capacitatea C1 (de soc) in nF: ");
    scanf("%f",&c1);
    gotoxy(10,7);
    printf("Introduceti capacitatea C2 (de sarcina) in nF: ");
    scanf("%f",&c2);
    gotoxy(10,9);
    printf("Introduceti rezistenta R1 (de amortizare),in kOhmi: ");
    scanf("%f",&r1);
    gotoxy(10,11);
    printf("Introduceti rezistenta R2 (de sarcina) ,in kOhmi: ");
    scanf("%f",&r2);
    getch();
    schema();
    getch();
    cleardevice();
    simulare();
    getch();
    t1=(c1+c2)*(r1+r2);
    t2=(c1*c2*r1*r2)/t1;
    tf=3.25*t2;
    n=(c1*r2)/t1;
    tu=0.7*t1;
    stim=tu/(5*mx/7);
```

```

    stu=(5*my/7)/200;
    cleardevice();
    setbkcolor(1);
    setcolor(14);
    for (i=0;i<10;i++)
    rectangle(1+2*i,1+2*i,mx-1-2*i,my-1-2*i);
    bx=ceil(mx/7);
    by=ceil(my/7);
    cx=ceil((6*mx)/7);
    cy=ceil((6*my)/7);
    rectangle(bx,by,cx,cy);
    for(i=2;i<6;i++)
    {
        line(ceil(i*mx/7),by,ceil(i*mx/7),cy);
        line(bx,ceil(i*my/7),cx,ceil(i*my/7));
    }
    setcolor(4);
    for(i=bx;i<ceil(6*mx/7);i++)
    line(i,cy-u2(i),i+5,cy-u2(i+1));
    gotoxy(15,4);
    printf(" C1=%f, C2=%f, R1=%f, R2=%f",c1,c2,r1,r2);
    gotoxy(18,25);
    printf(" tf=%f , tu=%f ,n=%f ",tf,tu,n);
    getch();
    closegraph();
}
void ingraf()
{
    int gdrv=DETECT,gmod,coder;
    initgraph(&gdrv,&gmod,"c:\\borlandc\\bgi");
    coder=graphresult();
    if (coder!=grOk)
    {
        cputs("\n Eroare grafica!!\n");
        cputs(grapherrormsg(coder));
        getch();
        exit(1);
    }
}
void generic()
{
    int mx,my,pu,pv,i;
    for(i=1;i<5;i++)
    {
        mx=getmaxx();
        my=getmaxy();
        pu=ceil(mx/2);
        pv=ceil(my/2);
        cleardevice();
        setbkcolor(1);
        setcolor(14);
        setttextstyle(0,0,4+2*i);
        setttextjustify(1,1);
        outtextxy(pu,pv,"G.I.T.");
        setttextstyle(1,0,3);
    }
}

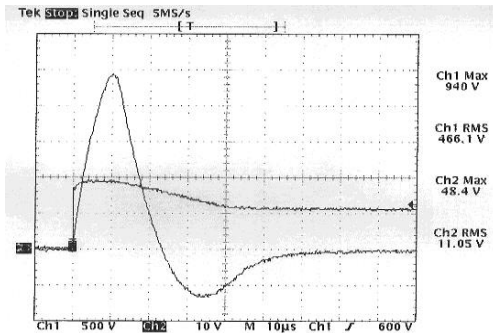
```

```
    sound(100*i);delay(100*i);nosound();
  }
  outtextxy(pu,300,"Generator de impuls de inalta tensiune");
  setcolor(14);
  rectangle(2,2,mx-2,my-2);
  setfillpattern(0,4);
  bar(3,400,mx-3,440);
  setttextstyle(1,0,2);
  outtextxy(pu,460,"COPYRIGHT 2001 by FRIGURA FLAVIU");
  bar(3,40,mx-3,80);
}
void schema()
{
  int mx,my,pu,pv,i;
  mx=getmaxx();
  my=getmaxy();
  cleardevice();
  setbkcolor(2);
  setcolor(5);
  for(i=0;i<10;i++)
  rectangle(1+2*i,1+2*i,mx-1-2*i,my-1-2*i);
  setcolor(4);
  line(100,300,100,350);
  line(100,350,530,350);
  line(530,350,530,300);
  line(90,300,110,300);
  line(90,295,110,295);
  line(520,300,540,300);
  line(520,295,540,295);
  line(100,295,100,245);
  line(100,245,155,245);
  circle(160,245,5);
  circle(180,245,5);
  line(185,245,225,245);
  rectangle(225,240,250,250);
  line(250,245,530,245);
  line(530,245,530,295);
  line(360,245,360,280);
  rectangle(355,280,365,305);
  line(360,305,360,350);
  line(530,350,530,370);
  line(80,250,80,340);
  line(550,250,550,340);
  line(545,255,550,250);
  line(555,255,550,250);
  line(75,255,80,250);
  line(85,255,80,250);
  for(i=1;i<6;i++)
  line(530-i,380-2*i,530+i,380-2*i);
  setttextstyle(1,0,2);
  outtextxy(125,297,"C1");
  outtextxy(495,297,"C2");
  outtextxy(230,200,"R1");
  outtextxy(310,297,"R2");
  outtextxy(170,200,"E");
}
```

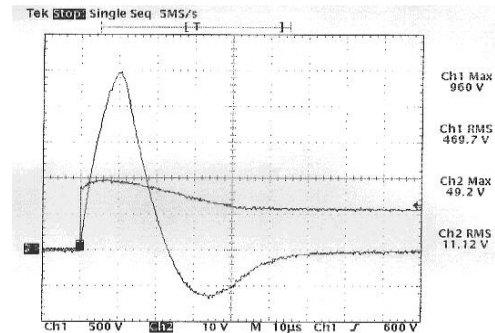


```
settextstyle(0,0,2);
outtextxy(40,297,"U1");
outtextxy(570,297,"U2");
settextstyle(4,0,5);
settextjustify(1,1);
pu=ceil(mx/2);
pv=ceil(my/2);
outtextxy(pu,70,"Schema generatorului de impuls");
outtextxy(pu,110,"de inalta tensiune");
settextstyle(5,0,3);
outtextxy(pu,430," Simulare realizata de Mihaela Frigura ");
}
int u2(int i)
{
float tenr;
int ten;
tenr=my*n*(exp(-(stim*i)/t1)-exp(-(stim*i)/t2));
ten=ceil(stu*tenr);
return(ten);
}
void simulare(void)
{
int i;
for(i=8;i>3;i=i-1)
{
cleardevice();
settextstyle(1,0,2+i);
outtextxy(mx/2,my/2,"SIMULARE");
sound(500+50*i);delay(100+50*i);nosound();
}
rectangle(mx/6,my/6,5*mx/6,5*my/6);
for(i=0;i<10;i++)
rectangle(1+2*i,1+2*i,mx-1-2*i,my-1-2*i);
}
```

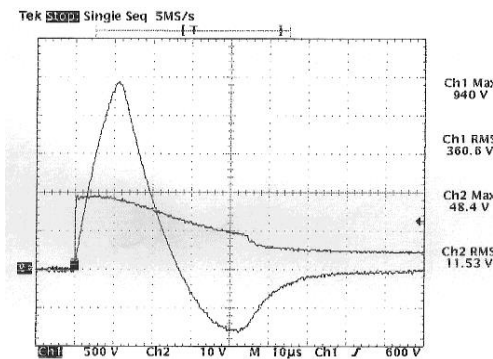
Anexa 3. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Sb_2O_3



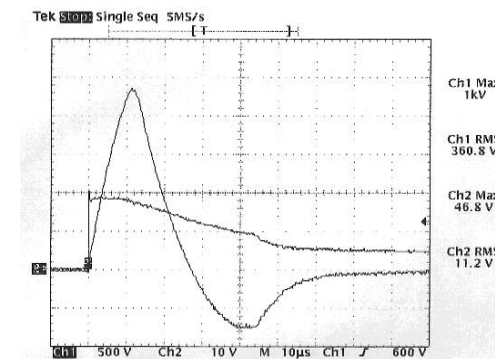
Oscilograma impulsului nr. 1.



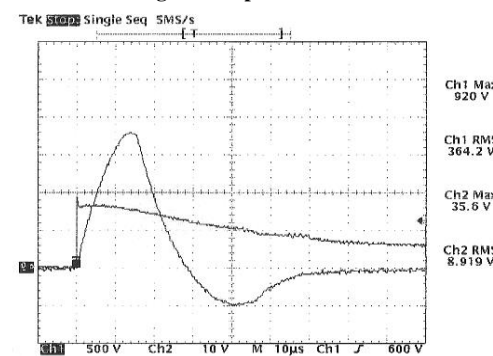
Oscilograma impulsului nr. 2.



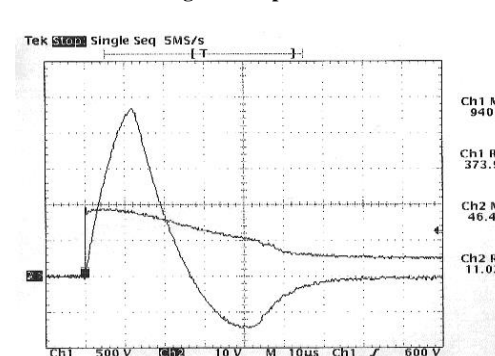
Oscilograma impulsului nr. 3.



Oscilograma impulsului nr. 4.

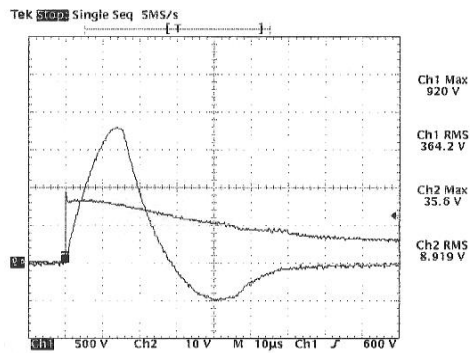


Oscilograma impulsului nr. 5.

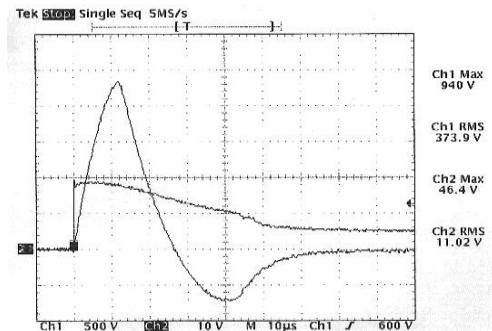


Oscilograma impulsului nr. 6.

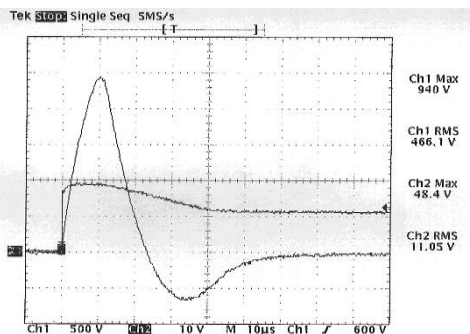
Anexa 4. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de MnO₂



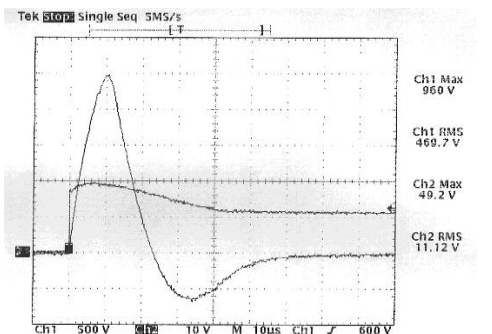
Oscilograma impulsului nr. 1.



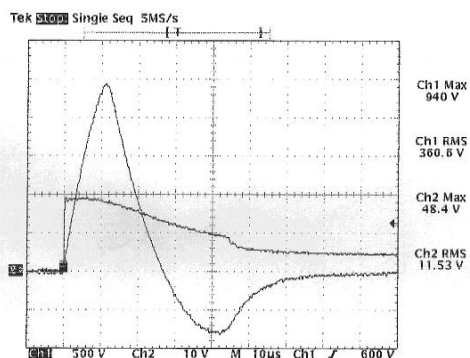
Oscilograma impulsului nr. 2.



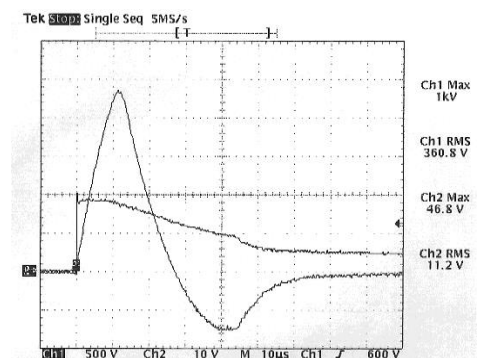
Oscilograma impulsului nr. 3.



Oscilograma impulsului nr. 4.

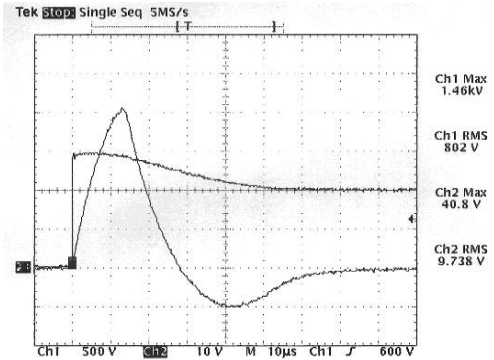


Oscilograma impulsului nr. 5.

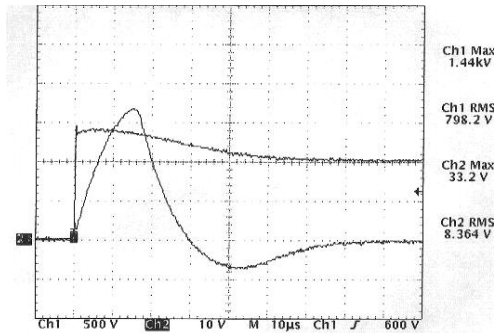


Oscilograma impulsului nr. 6.

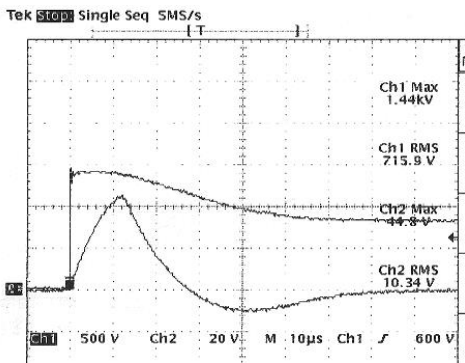
Anexa 5. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Cr₂O₃



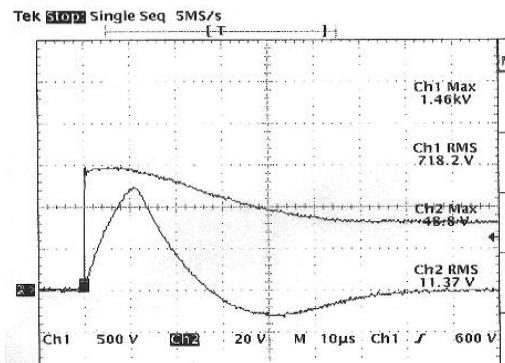
Oscilograma impulsului nr. 1.



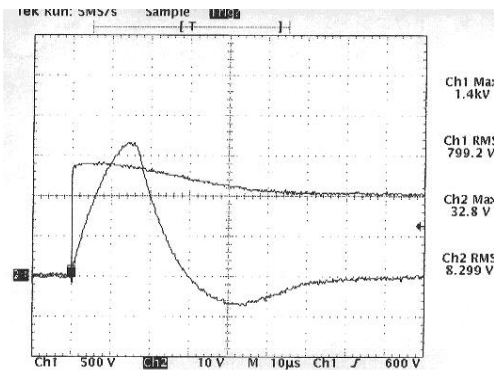
Oscilograma impulsului nr. 2.



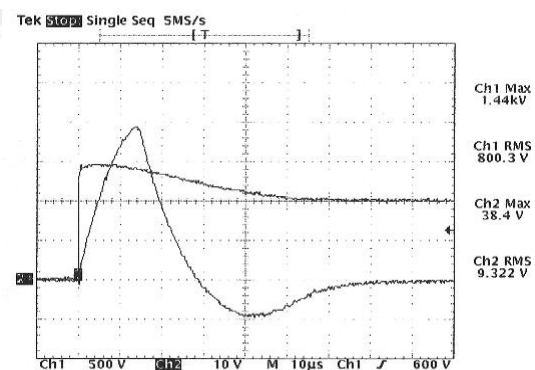
Oscilograma impulsului nr. 3.



Oscilograma impulsului nr. 4.

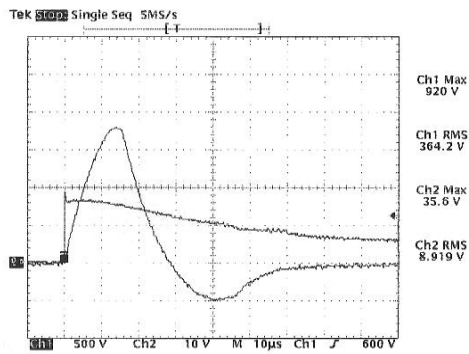


Oscilograma impulsului nr. 5.

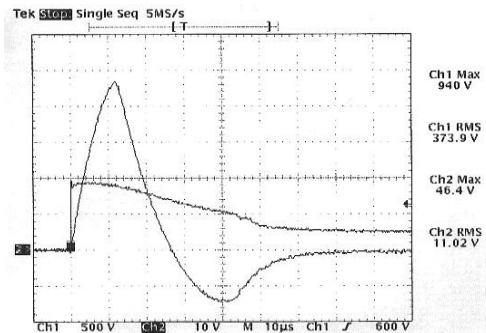


Oscilograma impulsului nr. 6.

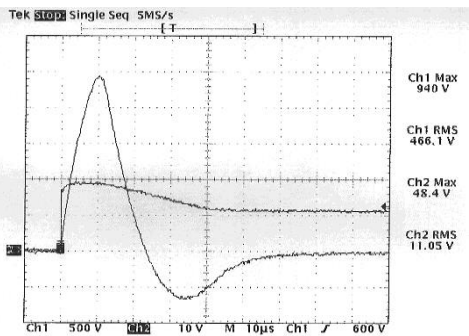
Anexa 6. Oscilogramele aplicate varistoarelor care au concentrații diferite de Co_3O_4



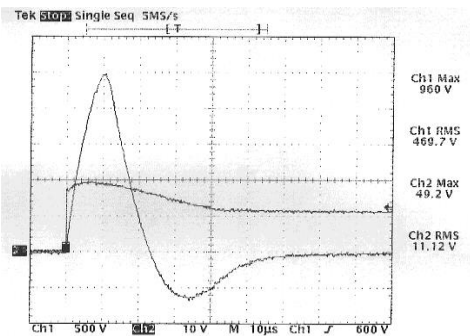
Oscilograma impulsului nr. 1.



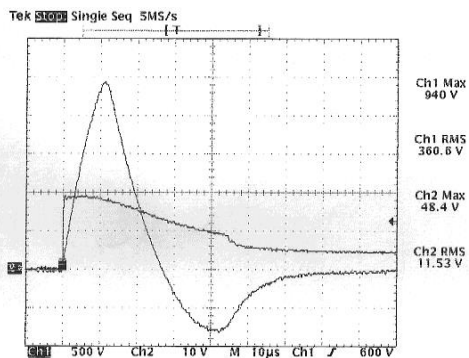
Oscilograma impulsului nr. 2.



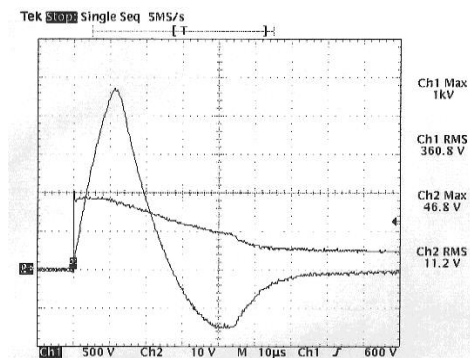
Oscilograma impulsului nr. 3.



Oscilograma impulsului nr. 4.



Oscilograma impulsului nr. 5.



Oscilograma impulsului nr. 6.

Bibliografie

- [1] AGACHI, S., *"Automatizarea proceselor chimice"*, Casa Cărții și a Științei; Cluj Napoca, 1994
- [2] AGGARWALL, S.A., *"Power System Protection: Volumes 1-4"*, University Press Cambridge, 1995
- [3] ANDEA, P., FRIGURĂ, F., *"An Estimation for the Electrical Contact Resistance"*, Buletinul Științific al Universității POLITEHNICA din Timișoara, Tomul 44 (58), Fascicola 2, Timișoara 1999
- [4] ANDEA, P., *"Automatizarea și protecția instalațiilor și sistemelor electroenergetice"*, Editura "Orizonturi Universitare", Timișoara, 2011
- [5] ANDRONESCU, P., *"Bazele electrotehnicii"*, Volumele I și II, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1972
- [6] BALOG, A., *"Standardele ISO 9000 în domeniul calității software"*, Rev. PCWorld, Nr. 6/1995, Pag. 50
- [7] BANDI, A., s.a. *"Renewable Energy"*, Springer Verlag, 2006
- [8] BARABOI, A., ș.a. *"Tehnici moderne de comutație de putere"*, Editura A92, Iași, 1996
- [9] BUI, A., LOUBIERE, A., PENCHENAT, G., *"Etude comparative des modules de protection pour installation domestique basse tension"*, Université PAUL SABATIER, Toulouse, 1993
- [10] BUI, A., LEBEY, T., VASILIEVICI, AI., MOLDOVAN, L., BUTA, A., ANDEA, P., ȘURIANU, F., D., *"Matériaux diélectriques et matériel électrique"*, Editura Tehnică, București, 1997
- [11] CHEN, J., *"Izolarea și detectarea erorii bazată pe observare, rezistență și aplicații"*, 1992
- [12] COMINI, G., ș.a. *"Finite Element Analysis in Heat Transfer – Basic Formulation and Linear Problems"* Taylor & Francis Publishers, Bristol, Marea Britanie, 1994
- [13] CLARK, R.N., *"A Simplified Instrument Failure Detection Scheme"*, 1994
- [14] DELEȘEGA, I., *"Aparate Electrice"*, Editura "Orizonturi Universitare", Timișoara, 1999
- [15] DESAI, M., ROI, A., *"A Fault Detection and Isolation Metodology"*, IEEE, 1993
- [16] DORLANNE, O., *"Contribution à l'étude du joint de grains dans la céramiques électriques: Applications aux varistances à base d'oxyde de zinc"*, Thèse de docteur de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 1986
- [17] DRĂGAN, G., *"Tehnica tensiunilor înalte, Vol.II"*, editura Academiei Române, Editura AGIR, București, 2001
- [18] DRĂGAN, G., *"Supratensiuni atmosferice în instalațiile electroenergetice"*, Editura Academiei Române, București, 1992
- [19] EMTAGE, P. R., *"Physics of Zinc Oxide Varistors"*, Journal of Applied Physics, vol. 48, no. 10, 1975
- [20] ENTWISTLE, K., M., *"Basic Principles of the Finite Element Method"*, Alden Press Oxford, Marea Britanie, 1999
- [21] FAKKAR, A. *"Contribution à l'étude du comportement thermique des varistances à base de oxyde de zinc; Simulation et mesures, application aux parafoudres moyenne et haute tension"*, Thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'Université PAUL SABATIER de Toulouse, 1994

- [22] FAKKAR, A., BUI, A., LOBIERE, A., PENCHENAT, G., "Modelisation thermique des varistances à base d'oxyde de zinc", Revue générale de l'Electricité, no.1, Franța, 1993
- [23] FELEA, I., "Ingineria fiabilității în electroenergetică", Editura Didactică și Pedagogică, R.A., București, 1996
- [24] FRIGURĂ, F., "Contribution à l'étude de l'amélioration de la tenue en énergie des varistances", Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur de l'U.P.T., Toulouse, 1998
- [25] FRIGURĂ, F., TITIHAZAN O.,T., "Varistor cu oxid de zinc cu capacitate mărită de limitare a supratensiunilor", Brevet de invenție RO117052B, din 15.07.1999, O.S.I.M. București
- [26] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, VATAU Doru, „Elemente moderne de materiale și tehnologi pentru electrotehnică” Editura “Orizonturi Universitare”, Timișoara, 2009
- [27] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, "Măsurarea mărimilor electrice și neelectrice", Editura "Orizonturi Universitare", Timișoara, 2014
- [28] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, **FRIGURĂ-ILIASA Mihaela**, MÂȚIU-IOVAN Liliana, VĂȚĂU Doru, A Few Aspects Concerning the Modelling of Thermal Stability Control for a Low Voltage ZnO Varistor, roceedings of the 10th WSEAS International Conference on AUTOMATIC CONTROL, MODELLING & SIMULATION (ACMOS'08), pag.96-101, Istanbul, Turkey, ISBN: 978-960-6766-63-3, ISSN: 1790-5117, 27-30 mai 2008 (indexat ISI)
- [29] **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, Solomonesc F., Frigura-Iliasa F.M., Andea P. A few aspects concerning a new varistor material for low and medium voltage surge arresters, Proceedings of the 45th International Universities' Power Engineering Conference, UPEC 2010; Cardiff; United Kingdom; 31 August 2010 through 3 September 2010; Universities Power Engineering Conference 2010, Article number 5649295, Category numberCFP10569-ART; Code 83405, ISBN: 978-095655702-5, (indexat BDI, IEEEExplore, SCOPUS)
- [30] **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, A New Configuration for High Energy Low Voltage disk ZnO Based Varistors, the Second International Conference "Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences" Lozenec, Bulgaria, 2009
- [31] **FRIGURA-ILIASA Mihaela** – coeditor, „Cererea si oferta regionala de cercetare – dezvoltare - inovare”, Ed. TEHIMPULS, Timisoara, 2009
- [32] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, POPA Cristian, MÂȚIU-IOVAN Liliana, **FRIGURĂ-ILIASA Mihaela**, The Influence of Co3O4's Concentration on the Opening Voltage of a Metal Oxide Varistor, Proceedings of the First International Conference „Research People and Actual Tasks on Multidisciplinary Sciences”, Lozenec, Bulgaria, 2007
- [33] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, MÂȚIU-IOVAN Liliana, **FRIGURĂ-ILIASA Mihaela**, VĂȚĂU Doru, A New Material Developed for Metal Oxide Varistors Applied in Electronics and Telecommunication, Proceedings of the 10th International Symposium "Materials, Methods and Technologies" the First International Conference „Research People and Actual Task son Multidisciplinary Sciences”, Lozenec, Bulgaria, 2007
- [34] **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, A Few Aspects About Improving the Thermal Behaviour of Low Voltage Disk ZnO Based Varistors, Proceedings of the Second International Conference „Research People and Actual Task son Multidisciplinary Sciences”, Lozenec, Bulgaria, 2009, ISSN 1313-7735, pp 206-214.

- [35] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, CAMBRONNE Jean-Pascal, *A New Ceramic Material for Metal Oxyde Varistors*, Buletinul Științific al Universității POLITEHNICA din Timișoara, Seria Energetică, Timișoara 2009, Proceedings of the Seventh International Power Systems Conference, Timișoara, 5-6 Noiembrie 2009, Tom 54(68), pp. 203-208
- [36] **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai *A Few Aspects Concerning a New Material for ZnO based Varistors* Proceedings of the 11th International Symposium "Young People and Multidisciplinary Research", Timișoara 2009, 12-13 noiembrie ISSN 1843 – 6609, pp. 15-20
- [37] **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai *A Few Aspects Concerning the Use of Low Voltage ZnO Varistors Inside Modern Surge-Arresters* Proceedings of the 11th International Symposium "Young People and Multidisciplinary Research", Timișoara 2009, 12-13 noiembrie, ISSN 1843 – 6609, pp.21-24
- [38] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, Emil GURAN *Power Quality Monitoring Software and Hardware* Proceedings of the Section of Young Researchers and Scientists (SYRAS) on the 10th International Conference on Digital Technologies 2014, Zilina, Slovaky, 9-11 July 2014, <http://dt.fri.uniza.sk/files/syras2014.pdf>, în curs de indexare ISI
- [39] FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, „*Stabilitatea termica a varistoarelor pe baza de ZnO*”, Editura "Orizonturi Universitare", Timișoara, 2002
- [40] GUPTA, T.,K., CARLSON, W.,G., "Application of Zinc Oxide Varistors", Journal of the American Ceramic Society, 73 (7), 1990
- [41] HONG Y.W., LEE Y.J., KIM S.K., PAIK J.H., KIM J.H., „*Admittance Spectroscopy and Electrical Properties of Co3O4-Doped ZnO*”, ELECTRONIC MATERIALS LETTERS, Volume: 10, Issue: 5, Pages: 903-906, 2014
- [42] HORTOPAN, G., "Aparate electrice", Editura Tehnică, București 2000
- [43] HORTOPAN, G., "Aparate electrice de comutație", Editura Tehnică, 1993
- [44] HORTOPAN, G., "Principii și tehnici de compatibilitate electromagnetă", Editura Tehnică, București, 1998
- [45] IEEE Work Group 3.4.11, "Modelling of Metal Oxide Surge Arresters", IEE Transactions on Power Delivery, PWRD – 7, 1992, nr.1
- [46] IONESCU, F., SIX, J.-P., BUI, A., BAUSIERE, R., "Composants semi-conducteurs de puissance", Editura Tehnică, București, 1997
- [47] IONESCU, F., MIHALACHE, C., "Experimental Tests for Varistor Electrical Model Improvement", Simpozion ICPE, București, 2000
- [48] IZOULET, A., GUILLEMET-FRITSCH, S., ESTOURNES C., MOREL.J., "Microstructure control to reduce leakage current of medium and high voltage ceramic varistors based on doped ZnO", JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, Volume: 34, Issue: 15, Pages: 3707-3714, Jan. 2013
- [49] LANDAN, I., D., "Identificarea și comanda sistemelor", Editura Tehnică, București, 1997
- [50] LAUGHTON, M., A., "Expert Application in Power Systems", Prentice Hall International, 1990
- [51] LAT, M., V., "Thermal Proprieties of Metal Oxyde Surge Arresters", IEEE Transactions on Apparatus and Systems, vol. PAS 102, no. 7, 1983
- [52] LAT, M., V., "Analitical Method for Prediction of Metal Oxide Surge Arresters", IEEE Transactions on Apparatus and Systems, vol PAS 104, no. 10, 1985
- [53] LITTLEWOOD, B., "Stochastic Reliability Growth, A Model for Fault Removal in Computer Programs and Hardware Designs", IEEE Transactions on Reliability, PP. 313 - 320, 1981

- [54] MA, Shuai; XU, Zhijun; Chu, Ruiqing; et al. „*Influence of Cr₂O₃ on ZnO-Bi₂O₃-MnO₂-based varistor ceramics*”, CERAMICS INTERNATIONAL Volume: 40 Issue: 7 Pages: 10149-10152 Part: A Published: 2014
- [55] MANOLESCU, P., „*Măsurile electrice și electronice*”, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980
- [56] MATSUOKA, M., „*Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics*”, Japan. Journal of Applied Physics. 10, N° 6 p. 736-746, Tokyo, 1971
- [57] MASTERS, G., „*Renewable and Efficient Electric Power Systems*”, John Wiley – IEEE, 2004
- [58] MATLAC, I., „*Convertoare electroenergetice*”, Editura Facla, Timișoara, 1987
- [59] MIGNARDOT, D., „*Règles d'installation des parafoudres basse tension*”, REE, Numéro 6, Juin 1998, Franța
- [60] MIHALACHE, C., „*Contribuții la studiul comportării varistoarelor cu oxid de zinc ca elemente de protecție ale dispozitivelor semiconductoare de putere din cadrul convertoarelor statice*”, Teză de doctorat, Universitatea POLITEHNICA din București, 2001
- [61] MODINE F. A., WHEELER R. B., „*Pulse Response Characteristics of ZnO Varistors*”, Journal of Applied Physics 67(10), 15 May 1990
- [62] MOGA, M., „*Conducerea proceselor din energetică cu calculatoare de proces*”, Editura Mirton, Timișoara, 1997
- [63] MOGA, M., „*Sisteme inteligente pentru conducerea rețelelor electrice de distribuție*”, Editura AGIR, București, 2000
- [64] MUNTEANU Florentin, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, *New Manufacturing Technology Developed for Low Voltage ZnO Based Varistors*, Proceedings of the 5th International Conference on the Management of Technological Changes, pag. 95-100, Alexandroupolis, Grecia, ISBN: 978-960-8932-0-5, 978-960-8932-2-9, 25-26 august 2007 (ind. ISI)
- [65] MUNTEANU Florentin, FRIGURA-ILIASA Flaviu Mihai, **FRIGURA-ILIASA Mihaela**, *Tools for Computer Aided Design of High Voltage Switching Devices*, Proceedings of the 5th International Conference on the Management of Technological Changes, pag. 101-106, Alexandroupolis, Grecia, ISBN: 978-960-8932-0-5, 978-960-8932-2-9, 25-26 august 2007 (indexat ISI)
- [66] NGUYEN, H., „*Varistance à base d'oxyde de zinc à champ de seuil élevé*” Thèse de docteur de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 1995
- [67] NGUYEN, H., T., BUI, A., LOUBIERE, A., „*La tenue aux chocs des varistances ZnO a haut champ de seuil*”, Journal of Applied Physics 28, 1995
- [68] NGUYEN, H., T., BUI, A., LOUBIERE, A., „*Role of Additives in the High-field ZnO based Varistors*”, International Conference on Electronic Ceramics, Aachen, Germania, 1994
- [69] NISHIWAKI, S., ANDOH, H., „*Failure Mechanisms and Recent Improvements in ZnO Arrester Elements*”, IEEE Electrical Insulation Magazine, Vol. 16, No. 1, January / February 2000
- [70] NISHIWAKI, S., „*Study of Thermal Runaway/equivalent Prorated Model of a ZnO surge Arrester*”, IEEE Transactions on Power Apparatus and Systems, Vol. PAS – 103, No. 2, February 1984
- [71] PĂUNESCU, F., ș.a., „*Sisteme cu prelucrare distribuită și aplicațiile lor*”, Editura Tehnică, București, 1983
- [72] PĂUNESCU, F., GOLIȘTEAN, D., „*Sisteme cu prelucrare distribuită și aplicațiile lor*”, Editura Tehnică, București, 1993
- [73] PARVU Ion, „*Produse anorganice semiconductoare*”, Editura Tehnică, București, 1997

- [74] PENCHENAT, G., "Contribution à l'étude de dispositifs de protection à base de varistances à l'oxyde de zinc et d'éclateurs pour installations basse-tension", Mémoire présenté en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur C.N.A.M., Toulouse, 1992
- [75] PHILIPP, H., R., LEVINSON, M., "High-temperature Behavior of ZnO-based Ceramic Varistors", Journal of Applied Physics 50(1), January, 1979
- [76] POPESCU, M., O., POPESCU C., POPA, L., BUI, A., "A Failure Mechanism of the Zinc Oxide Low Voltage Varistors", Buletinul Științific al Universității Tehnice "Gh. Asachi" din Iași, Tomul XLV, Fascicola 5, Iași, 1999
- [77] POPESCU, D., ș.a., "Automatizări industriale", Editura Tehnică, București, 1994
- [78] RANCOV, S., FRIGURA-ILIASA, F.,M., ANDEA, P., "Testing Method for High Voltage Devices Maintenance", Proc. Of the XVth International Symposium Young People and Multidisciplinary Research, Timisoara, 14-15 November 2013, ISSN 1843-6609, pp. 58-63
- [79] SAHA, K.,T., DARVENIZA, M., "Surface Flashovers on Metal – Oxide Varistor Blocks", IEEE International Conference on Conduction and Breakdown in Solid Dielectrics, June 22-25, 1998, Suedia
- [80] SERRANO, M., S., "Etude du comportement électrique et thermique des parafoudres au ZnO", Thèse de l'Ecole Centrale de Lyon, 1988
- [81] SHEN, C., Y., WU, L., "Effect of Additions on Conduction Properties of ZnO Varistors", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 32, 1993.
- [82] STANCIU, D., "Senzori - Prezent și perspectivă", Editura Tehnică, București, 1987
- [83] ȘURIANU, F., D., "Rețele electrice industriale", Editura "Orizonturi Universitare", Timișoara, 1999
- [84] TALHI, C., BUI, A., LOUBIERE, A., "Dimensionnement d'un parafoudre a base de ZnO pour lignes a courant continu", Annales de Chimie et Science des Matériaux, édition Masson III, Vol.19, no. 7-8, 1995
- [85] TERTIȘCO, M., ș.a. "Identificarea asistată de calculator a sistemelor", Editura Tehnică, București, 1987
- [86] TOMINAGA, S., ș. a. "Stability and Long Term Degradation of Metal Oxide Surge Arresters", IEEE Transaction on Power Apparatus and Systems, vol. PAS 99 no.4, 1980
- [87] TRUȘCĂ, V., POPESCU M.O., "Tehnologia de fabricație a aparatelor electrice", Editura ICPE, 1996
- [88] VASILIEVICI, Al., ANDEA, P., "Aparate și echipamente electrice", Editura "Orizonturi universitare", Timișoara, 2002
- [89] WANG, H., ș.a. "Nonuniform Heating in Zinc Oxide Varistors Studied by Infrared Imaging and Computer Simulation", Journal of American Ceramic Society, Vol. 81, No. 8, August 1998
- [90] WANG, Jingjing; ZHU, Jianfeng; ZHOU, Yong; et al. "Microstructure and electrical properties of rare-earth oxides doped ZnO-based linear resistance ceramics", JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE-MATERIALS IN ELECTRONICS Volume: 25 Issue: 8 Pages: 3301-3307 Published: 2014
- [91] VATAU, D., FRIGURA-ILIASA, F.,M., RANCOV S., „High voltage substation electromagnetic field component measured values analysis. Sibiu Sud Substation Case Study”, Proc. The 12th International Conference on Environment and Electrical Engineering,EEEIC 2013, Wroclaw, Polonia, IEEE Catalog Number CFP1351I-CDR, ISBN 978-1-4673-3058-9 Mai 2013, pp. 397-402

-
- [92] VITET, S. ș.a., "Thermal Stress on ZnO Surge Arresters in Polluted Conditions", IEEE Transactions on Power Delivery, Vol. 7, No. 4, October 1992
- [93] Zhao, Xuetong; Liao, Ruijin; Liang, Ningchuan; et al., „Role of defects in determining the electrical properties of ZnO ceramics”, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS Volume: 116 Issue: 1 Article Number: 014103 Published: 2014
- [94] * * *, ABB Energie S.A., "Parafoudre oxyde de zinc", Prospect , ABB Franța, 2013
- [95] * * * Automatizări și instrumentație; Anul X, 4/2001, ISSN 1582 – 3334
- [96] * * * Automatizări și instrumentație; Anul X, 6/2001, ISSN 1582 – 3334
- [97] * * *, "Norme NFC 15-100, sections 443 et 534: Installations électriques à basse tension" Franța, 1995
- [98] * * *, "Norme NFC 61740 (de juillet 1995): Parafoudres pour installations à basse tension", Franța, 1995
- [99] * * *, "Norme NFC 83-280 (Décembre 1978): Système CENELEC d'assurance de la qualité. Varistances"
- [100] * * *, Norme CEI 60-2-1994, "Tehnica încercărilor la înaltă tensiune"
- [101] * * * SR EN 60099 – 4: 1998, "Descărcătoare. Partea 4: Descărcătoare cu oxizi metalici fără eclatoare pentru rețele de curent alternativ" ASRO București, România, 1998
- [102] * * * SR EN 60099 – 5: 1998, "Descărcătoare. Partea 5: Recomandări pentru alegere și utilizare" ASRO București, România, 1998
- [103] * * *, "Metal Oxide (ZnO) Varistors", Catalog VARSI d.o.o. (fost ISKRA Varistor), Ljubljana, Slovenia, 2013
- [104] * * *, "Varistances. Spécifications et guide pour applications", versiunea în franceză, editată de Power Development Ltd , Marea Britanie, 1996