

Desarrollo y producción de varistores de ZnO dopados para media tensión 13 000 V a 34 000 V

Development and Fabrication Process for ZnO Based Varistors for Medium Voltage Arresters 13 000 V to 34 000 V

González-Rolón B.

Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica
Universidad de Guanajuato
Campus Salamanca, Gto., México
E-mail: barbara@salamanca.ugto.mx

Ireta-Moreno E.

Facultad de Ingeniería Mecánica Eléctrica y Electrónica
Universidad de Guanajuato
Campus Salamanca, Gto., México
E-mail: firera@salamanca.ugto.mx

Información del artículo: recibido: noviembre de 2007, reevaluado: noviembre de 2008, aceptado: septiembre de 2010

Resumen

El proceso de fabricación para varistores de media tensión de 13 000 V a 34 000 V de ZnO consistió en dopar con Sb₂O₃, Bi₂O₃ y optimizarlos en términos de la composición de inicio, con una relación de Sb₂O₃/Bi₂O₃ de 1.7, y el uso de aditivos para cerámicas, la temperatura de sinterizado fue de 1150°C ± 2°C. Se investigó la homogeneidad de la microestructura. Se determinaron las propiedades eléctricas mediante la determinación de la gráfica I-V. Las características eléctricas son discutidas.

Abstract

The fabrication process for ZnO doped varistor blocks with Sb₂O₃/ Bi₂O₃ to medium tension of 13 000 V to 34 000 V, and was optimised in terms of a starting composition and firing temperatures with amounts for Sb₂O₃/ Bi₂O₃ ratios of 1.7 by dry pressing, and fired in the temperature 1150°C ± 2°C. The microstructure characteristics were analysed across the surface of the varistor blocks in order to evaluate their microstructure homogeneity. Their current-voltage I-V and energy handling capabilities were also determined. Characteristics and electrical properties of the varistor blocks are discussed.

Descriptores

- varistor
- ZnO
- microestructura
- dopante
- propiedades eléctricas
- tamaño de grano

Keywords

- varistor
- ZnO
- microstructural
- additive
- electrical properties
- grain size

Introducción

Las cerámicas de avanzada han sido el tema de investigación y desarrollo de los últimos años debido a sus propiedades inherentes, como alta resistencia a la abrasión y erosión, resistencia a elevadas temperaturas, propiedades magnéticas, aislamiento térmico y eléctrico (Waser, 1999; Butler, 1988). Debido a estas características, son usadas como aislantes, sensores, en reactores nucleares, módulos electrónicos, recubrimientos, superconductores, láser (Ehrhart, 2003 y Knauth, 2002).

Algunas de estas aplicaciones tecnológicas importantes de las cerámicas de avanzada son su uso como aislantes eléctricos y térmicos en dispositivos sometidos a alto voltaje; uno de estos dispositivos son los varistores con matriz de ZnO (Matsuoka, 1971). En la actualidad, estos son muy útiles para proteger líneas eléctricas de potencia. El ZnO anestequiométrico es un semiconductor de brecha ancha al cual se le puede hacer variar sus propiedades eléctricas introduciéndole impurezas de diversa naturaleza, por sinterizado de polvos o por métodos fisicoquímicos (William, 1976, Mitsunori, 2001). Así se mejoran las propiedades no óhmicas que pueden variar con el tipo de dopante, el tamaño de grano y la microestructura presente en el varistor (Matsuoka, 1971; Einzinger, 1979).

En la manufactura de varistores a partir de polvos cerámicos para la protección de sobre-voltajes en sistemas de distribución eléctrica, es necesario controlar la composición química, el tipo de impurezas, el tamaño de partícula, así como controlar la presión durante el formado del cuerpo verde para obtener un cuerpo cerámico denso, y el cuidado de la temperatura de sinterizado, lo cual afecta directamente las características eléctricas del producto terminado (Olsson, 2001, Clarke, 1999). La no linealidad en el varistor está generalmente expresada por un exponente no óhmico a definido por la relación (1). Cuando $\alpha = 1$, éste es un resistor óhmico, cuando $\alpha = \infty$, el resistor llega a ser un varistor ideal.

Los productos con alto coeficiente no lineal α son los más utilizados, ofreciendo una mejor protección a los aislamientos eléctricos en los sistemas; estos no deberían tener capacidades de alta absorción de energía para rangos más amplios de corriente (Kazuo, 1989).

$$\alpha = \frac{\log I_2 - \log I_1}{\log V_2 - \log V_1} \quad (1)$$

donde:

$$I = kV^\alpha \quad (2)$$

- I es la corriente que fluye a través del varistor
- V es la tensión entre los dos extremos del varistor, por donde fluye la corriente
- k es una constante que depende del material y de la geometría del varistor. Es directamente proporcional a la sección transversal que atraviesa la corriente e inversamente proporcional a la longitud del mismo
- α es una constante que proporciona la característica de no-linealidad al varistor.

Procedimiento experimental

Tres muestras fueron preparadas para la caracterización eléctrica. Estas fueron caracterizadas a media corriente de 0.01 A de la corriente de fuga (figura 5), que es de 0.0002% de la corriente nominal de 10 kA del rango de trabajo de los varistores de media tensión. Para este tipo de varistor las propiedades de corriente darán una medida de su potencia, soporte y capacidad. Las corrientes de fuga fueron medidas empleando un medidor FLUKE Mod: 43B para la adquisición de datos y forma de onda. En la caracterización eléctrica de las muestras se aplicó la normativa de ensayo eléctrico Norma Mexicana Ance NMX-J-321-ANCE-2005 y las Normas Internacionales American National Standard International Standard 60099-4 CEI IEC Second Edition 2004-2005, ANSI/IEEE C62.11-1987. Las características de las muestras obtenidas con el método de manufactura descrito se muestran en las curvas de la figura 6. El comportamiento de la corriente en la primer zona del varistor, región de prefalla o de operación, fue caracterizada aplicando un voltaje variable Vac de 60 Hz de 0 a 15000 V, registrando los datos con el medidor Fluke 43B. Los varistores, después de aplicar la caracterización eléctrica, se sometieron a la prueba de temperatura (figura 7). En la preparación de las pastillas se utilizó una mezcla de ZnO con una relación en peso entre $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ de 1.7 y otras impurezas, con un peso total de 205.2 ± 0.5 g por pastilla. Esta mezcla se puso a peso constante y se sometió a los siguientes procesos:

Molienda

La mezcla se colocó dentro de un molino de bolas de zirconia (LABMILL 8000), y se molió en seco durante 24 horas a 32 rpm a temperatura ambiente, hasta alcanzar un mezclado homogéneo y un tamaño de partícula de $3.0 \pm 0.5 \mu\text{m}$. Concluida la molienda se extrajeron 2.5 g del polvo y se preparó una suspensión en agua destila-

da. Esta muestra se sometió a un análisis electroacústico en un equipo ScoustSizer II s/m, Flow-through System, Colloidal Dynamics. El resultado del análisis fue un tamaño promedio de $2.183 \mu\text{m}$ y un potencial zeta de -1.0 mV . También se determinó por el método del picnómetro la densidad del polvo resultante de la molienda, obteniéndose una densidad de $5.59 \pm 0.3 \text{ g/ml}$ y una constante dieléctrica de 2.5.

El análisis se realizó varias veces y confirmó que no existía variación significativa (figura 1).

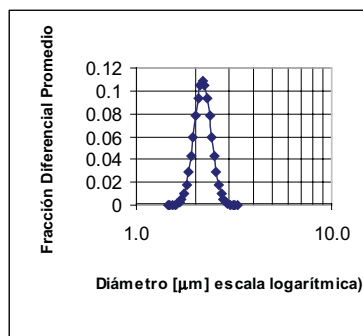


Figura 1. Curva de distribución de tamaño de partícula de la mezcla de ZnO , Sb_2O_3 , Bi_2O_3 y otras después de la molienda

Prensado

El polvo seco con mezclado homogéneo y tamaño de partícula controlado se colocó en dados con dimensiones de 35 mm de diámetro y se aplicó una presión de varias toneladas en la prensa CARVER modelo 3851-0. Después de prensada, la pastilla fue extraída del troquel, con lo que se logró una pastilla de $40.0 \pm 0.5 \text{ mm}$ de altura. Las dimensiones del cuerpo cerámico verde se muestran en la figura 2

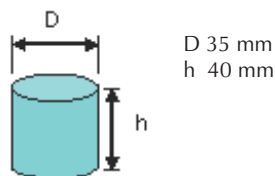


Figura 2. Cuerpo verde del varistor de ZnO y sus dimensiones

Sinterizado

El cuerpo cerámico verde se introdujo en el horno (FURNACE 6000), a temperatura ambiente y se procedió a calentarlo a una tasa de calentamiento de 2°C/min , hasta alcanzar 1150°C . Alcanzada esta temperatura se mantuvo la pastilla durante 2 horas, al cabo de las cuales se apagó el horno y se dejó enfriar con la pastilla adentro, hasta que alcanzó los 25°C . Luego se sacaron

las pastillas del horno, se depositaron en charolas y se dejaron reposar por 48 h. La pastilla al final del sinterizado redujo sus dimensiones originales, mostrando una disminución de 40.82 % en volumen. La apariencia del espécimen después de sinterizado es de color verde oscuro (figura 3).



Figura 3. Pastilla de ZnO obtenida después del sinterizado del cuerpo verde. Se observa una contracción

Recubrimiento

Se recubren las caras laterales de la pastilla reposada y sin pulir con una resina epóxica, hasta alcanzar un espesor de $160.0 \pm 0.3 \mu\text{m}$. Se deja secar durante 24 h.

Electrodos

Las pastillas recubiertas con la resina epóxica, totalmente seca, se colocaron en charolas en donde se les aplicaron electrodos de aluminio en forma de película delgada en las superficies planas sin pulir, hasta alcanzar un espesor de $33.5 \pm 3.0 \mu\text{m}$, mediante la técnica de Sputtering en la máquina TFA Flame Spray tipo Equipo de Arco completo Mod. 8830. Después del secado total de los electrodos el varistor de media tensión quedó terminado (figura 4).



Figura 4. Varistores de ZnO con recubrimiento de resina epóxica en las caras laterales y depósito de electrodos de aluminio en ambas caras planas

La microestructura básica de los varistores está constituida por fases, que se forman debido a la adición de Bi_2O_3 agregado al ZnO , que es el material de inicio. Con el control de estas diferentes fases, se logran las propiedades no óhmicas en el varistor. Para hacer visible la microestructura, la pastilla se sometió a un proceso de

pulido, comenzando con una lija de SiC de 100 hasta el pulido a espejo, utilizando pasta de diamante de 2 μm en un paño. Después se atacó químicamente con el reactivo de Murakami y con ácido cítrico al 10%, con lo cual se reveló la microestructura, el tamaño de grano, cantidad y tamaño de poro (Elssner, 1999).

Resultados y discusión

Se prepararon tres muestras con la metodología señalada; los resultados de sus propiedades físicas se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas de los varistores preparados

Muestra	Densidad (g/cm ³)	Tamaño de grano ASTM	Presión de compactación (MPa)	Altura (cm)	Diámetro (cm)
V 1	5.4099	9 \pm 1.11	62.14	4	3.5
V 2	5.5940	7.12 \pm 1.11	62.14	3.9	3.5
V 3	5.4368	7.86 \pm 0.11	46.61	3.9	3.5

Características eléctricas

Caracterización

Un varistor es una resistencia no lineal que, al estar conectado al sistema a bajas tensiones, presenta un alto valor de impedancia, permitiendo que pequeñas corrientes (del orden de los μA o hasta decenas de mA) fluyan a través de él. Cuando aumenta la tensión a la cual está conectado, su valor de impedancia disminuye exponencialmente, como lo indica la curva de comportamiento en la norma ANSI/IEE C62.11-1987, permitiendo el paso de corrientes del orden de kA. Ésta es

una característica del comportamiento del varistor. Además del cambio de impedancia con la tensión aplicada, este se ve influenciado por la temperatura, modificándose la curva I-V, (figura 5). Las características I-V de los varistores de ZnO se clasifican dentro de tres regiones como se muestra en la figura 5. En la región I, por abajo del voltaje de umbral (típicamente un voltaje a una corriente de 1 mA/cm²), la propiedad no óhmica no es tan dependiente de la temperatura.

En la región II, entre el voltaje de umbral y un voltaje a una corriente de casi 100 A/cm², la propiedad no óhmica es muy prominente y casi independiente de la temperatura. En la región III, arriba de 100 A/cm², la propiedad no óhmica decae gradualmente (Kazuo, 1989).

El resultado de la caracterización eléctrica de los varistores terminados se muestra en la gráfica I-V de la figura 6. Esta es una característica del desempeño del varistor en condiciones de servicio. En ésta se muestra que la corriente se incrementa proporcionalmente con el voltaje aplicado hasta alcanzar el voltaje de umbral, lo que demuestra que los varistores probados exhiben un comportamiento eléctrico no lineal a través de la variación del voltaje de 0 V hasta 13 200 V. También se observa que mantienen su comportamiento dieléctrico uniforme y regular para cada una de las tres pruebas a las cuales fueron sometidos, a partir de los 250 000 V/m. El exponente α se calculó para los diferentes varistores obtenidos, donde α fue 60 ± 5 . Los valores típicos de α para varistores de ZnO son de 30 a 300, los valores para varistores de SiC no exceden 10.

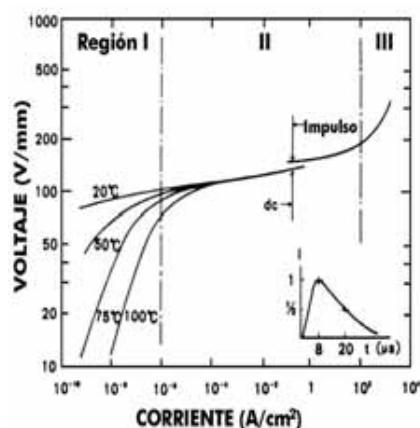


Figura 5. I-V característica de un varistor de ZnO (Kazuo, 1989)

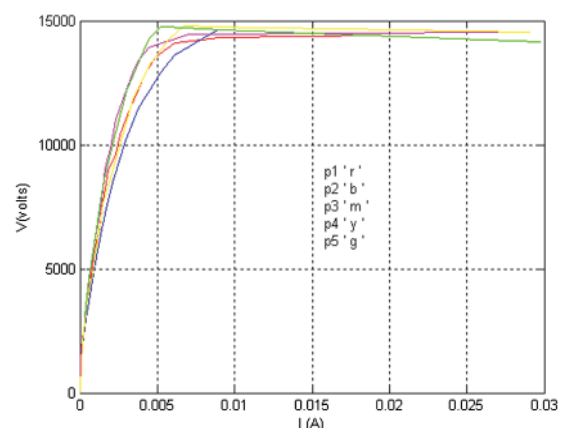


Figura 6. Curvas características I-V para varistores de ZnO, sinterizados a 1150°C

En la figura 7 se observa el montaje del varistor dentro del horno eléctrico en un soporte aislado entre dos electrodos de aluminio. Para alimentar el voltaje en el varistor se introdujo el cable a través de un tubo de vidrio con una rigidez dieléctrica de 20 kV. Este cable impide la descarga eléctrica al chasis del horno y un corto circuito en la fuente de alimentación.



Figura 7. Prueba de temperatura para varistores fabricados con el método desarrollado

La prueba consistió en calentar el varistor a un voltaje constante de 12 000 V. Este voltaje corresponde al límite del comportamiento lineal obtenido de la curva I-V, figura 6, tomando como referencia la región 1 de la figura 5. En estas condiciones la muestra fue sometida a cinco pruebas consecutivas, dejando un intervalo de 2 h entre cada prueba para lograr el enfriamiento completo de la muestra hasta temperatura ambiente en aire. El resultado del comportamiento de la variación de la corriente con el aumento de la temperatura en el varistor se muestra en la curva I-T de la figura 8.

En la gráfica se muestra que en la primera curva p1 (primera prueba) el material alcanza mayor amperaje a

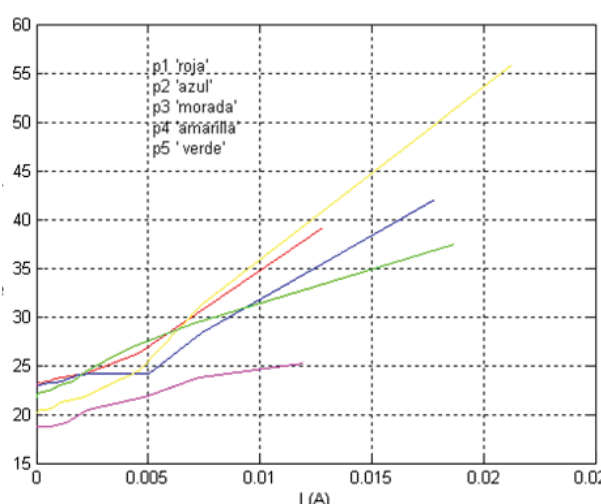


Figura 8. Curva características I-T para varistores de ZnO sinterizados a 1150°C

menores temperaturas; por el contrario, en la tercera prueba p3 se observa que el amperaje que se alcanza es menor a mayores temperaturas. Esto se interpreta como que el componente resistivo del disco decrece cuando la temperatura varía de 23°C a 35°C en p1, y en p3 el decremento es menor, ya que la temperatura varía solamente de 18°C a 25°C para una corriente de referencia en ambos casos de 0.01 A. La temperatura de la pastilla se incrementa de 18°C a 70°C, y aun así, la variación en la impedancia interna se mantiene dentro de las características no lineales del comportamiento de la corriente de fuga, cumpliéndose la condición para la protección de líneas en media tensión y el nivel de voltaje para el voltaje nominal de operación.

Las pastillas terminadas se ensamblarán en serie de al menos dos pastillas, para un voltaje de línea de 13 200 V, debido a que el apartarrayos del cual formarán parte estará sujeto a un nivel de tensión de $13\,200/\sqrt{3}$ V

Microestructura

La constitución de las fases de las pastillas de los varistores, una vez sinterizados, fue analizada en un difractómetro INEL modelo EQUINOX Cu ($\lambda=0.1540560$ nm) 30 kV y 30 mA. En el análisis de las fases se identificaron ZnO, ZnCr_2O_4 y $7\text{ZnO}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$. Los modelos de difracción de las muestras fueron tomados sobre un rango 2θ de 10° a 100° . La cantidad de las fases secundarias principales en la muestra fue estimada de la intensidad relativa de los picos más intensos de cada fase; los óxidos mixtos de cobalto y de zinc se reportan como probables, ya que presentan un patrón de difracción prácticamente idéntico, por lo que es probable que se encuentren presentes ambos o sólo uno de ellos. También se reporta como probable una fase de CrO, presente a $2\theta = 59.5^\circ$. Para ZnCr_2O_4 , $2\theta = 36.5^\circ$. Para $7\text{ZnO}\cdot\text{Sb}_2\text{O}_5$, fase tipo espinela, el pico a $2\theta = 34.7^\circ$, y para el $\gamma\text{-Bi}_{7.65}\text{Zn}_{0.35}\text{O}_{11.83}$ el pico a $2\theta = 35.5^\circ$. La intensidad relativa, I_r en (%), fue determinada como la relación entre el pico característico de la fase analizada y el pico más intenso del modelo de difracción de Rayos X (i.e. el pico más intenso de la fase del ZnO con una estructura tipo wurtzita a $2\theta = 34.502^\circ$, $d=0.25974$ nm), (figura 9).

La figura 10 muestra la micrografía óptica del varistor a 800x, obtenida en un microscopio metalográfico Carl Zeiss 2200.

La microestructura muestra cuatro fases básicas: wurtzita ZnO espinela, pirocloro y varias fases amorfas ricas en bismuto, como lo confirma la cantidad de poros que se muestran como porciones negras, comprobando la presencia de cuatro aditivos básicos para el control de las propiedades no óhmicas del varistor terminado.

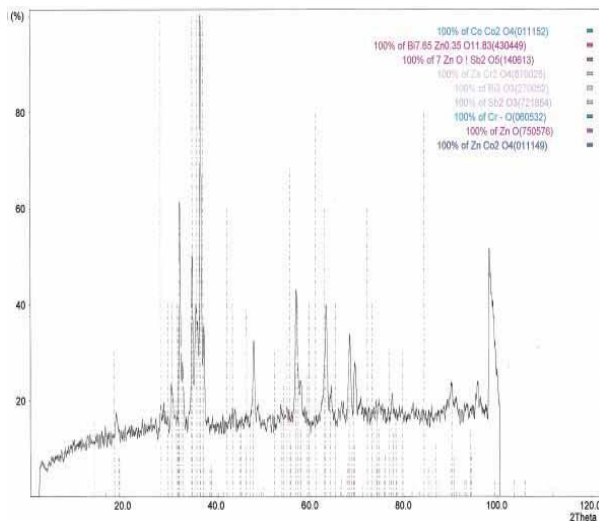


Figura 9. Espectro de difracción de Rayos X de la muestra del varistor sinterizado a 1150°C

Conclusiones

Se obtuvo el proceso de manufactura de varistores de ZnO con un diámetro de 30 mm y 40 mm de altura para media tensión de 13 000 V a 34 000 V. Las muestras fueron dopadas con una relación constante en peso de $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ de 1.7 y otros aditivos. Se encontró que la relación de los dopantes, así como el sinterizado del cuerpo verde a la temperatura de $1150^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, modifica la distribución y el tamaño de grano en la microestructura y con ello las características eléctricas I-V del varistor.

Agradecimientos

Los autores agradecen al CONCYTEG, a la empresa MULTICO S. A. de C.V de Pénjamo Guanajuato y a la FIMEE de la Universidad de Guanajuato, por el apoyo financiero recibido para el desarrollo de este proyecto.

Referencias

Buchanan R.C. *Ceramic Materials for Electronics*. Waser R. ed. New York. John Wiley and Sons. 2003. pp. 467-491

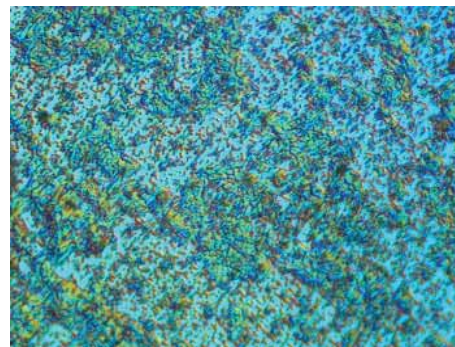


Figura 10. Superficie pulida de varistor de ZnO dopados y atacada con solución de Murakami, micrografía a 800x

- Butler N., McClelland J., Iwasa S. Ambient Temperature Solid State Pyroelectric IR Imaging Arrays. *Proc SPIE, 930 Infrared Detectors and Arrays*. Pp. 151-163. 1988.
- Clarke D.R. Varistor Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 82(3):485-502. 1999.
- Einzinger R., Grain Junction Properties of ZnO Varistors Applications of Surface Science. *North-Holland Publishing Company*, 3:390-408. 1979.
- Elssner G., Hoven H., Kiessler G., Wellner P. *Ceramics and Ceramic Composites: Materialographic Preparation*. First Edition. The Netherlands, Elsevier Science Inc. 1999. Pp. 97-100.
- Kazuo E. Zinc Oxide Varistors. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 5(6):28-41. November-December 1989. ISSN: 0883-7554.
- Knauth P., Tuller H. Solid State Ionics: Roots, Status and Future Prospects. *J. Am. Ceram. Soc.*, 85:1654-1680. 2002.
- Matsuoka M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics. *Japan J. Appl. Phys.*, 10:736-746. 1971.
- Mitsunori H., Hideaki I., Junichi S., Susumu N., Isao K. Development of Advanced Built-In Surge Arresters for Distribution System with New Zinc-Oxide Elements. *IEEE Transactions on Power Delivery*, 16(4):576-590. 2001.
- Olsson E., Falk L.K.L., Dunlop G.L., Österlund R. The Microstructure of a ZnO Varistor Material. *Journal of Materials Science*, 20:4091-4098. 1985.
- Waser R. Modeling of Electroceramics-Applications and Prospects. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19:655-664. 1999.
- William M.G. Physical Properties of Electrical Barriers in Varistors. *J. Vac. Sci. Technol.*, 13(4):926-931. 1976.

Semblanza de los autores

Bárbara González-Rolón. Actualmente es miembro del Sistema Nacional de Investigadores Nivel 1. En 1997 obtuvo su doctorado en ciencia de materiales en la Universidad Autónoma de México, actualmente es profesor investigador del Departamento de Ing. Mecánica de FIMEE de la Universidad de Guanajuato. Su principal interés, la investigación y el desarrollo de cerámicas de avanzada para aplicaciones tecnológicas.

Fernando Ireta-Moreno. Actualmente es profesor investigador del Departamento de Ing. Eléctrica de FIMEE de la Universidad de Guanajuato. Obtuvo su maestría en ingeniería eléctrica en 1992 por la FIMEE de la Universidad de Guanajuato, su principal interés en investigación es el desarrollo de pruebas eléctricas en alta tensión.