

Mikrostruktura i stopień degradacji warystorów ZnO z eksploatacji w badaniach mikroskopowych

Streszczenie. W artykule przedstawiono wyniki badań mikrostruktury warystorów ZnO, wchodzących w skład beziskiernikowych ograniczników przepięć wysokiego napięcia. Badania obejmowały warystori wykonane w różnych okresach i przez różnych producentów. Inspiracją do podjęcia badań były różniące się charakterystyki prądów płynących przez ograniczniki w funkcji napięcia systemu w rozdzielni 400 kV oraz temperatury, w cyklu rocznym. Ponadto badane były efekty degradacji mikrostruktury warystorów po awarii rozszczelnionego ogranicznika przepięć. Uzyskane wyniki dały podstawę do oceny parametrów mikrostruktury warystorów ZnO z punktu widzenia ich trwałości i odporności na procesy degradacji.

Abstract. The article presents the results of investigation of microstructure and degradation of ZnO varistors of the high voltage surge arresters. The research included varistors made at different times and by different manufacturers. The inspiration to undertake the study were differing characteristics of currents flowing through the limiter as a function of surge voltage system of 400 kV and temperature on an annual basis. In addition, there were studied the effects of the microstructure degradation of the varistors from the surge arrester after the breakdown. The results gave the basis for the evaluation of the microstructure parameters of the ZnO varistors from the point of view of their durability and resistance to degradation processes. (**Microscopic investigations of microstructure and degradation effects in operated MO varistors**).

Słowa kluczowe: ogranicznik przepięć, warystor ZnO, mikrostruktura ceramiki, degradacja ceramiki.

Keywords: surge arrester, MO varistor, microstructure of ceramics, ceramic material degradation.

Wstęp

Warystori ZnO dobrze tłumią przepięcia, przewodząc prądy wywołane przez napięcia przewyższające wartość napięcia progowego – charakterystycznego dla odpowiedniego warystora, który wykorzystywany jest do ochrony danego obiektu lub układu. Dzięki rezystancji, która wykładniczo obniża się wraz ze wzrostem napięcia, warystori ZnO znakomicie nadają się do ograniczania wysokości przepięć – a zatem ochrony przepięciowej w instalacjach i urządzeniach, pracujących w bardzo szerokim zakresie napięć – od kilku woltów do setek kilowoltów. Odznaczają się przy tym stosunkowo prostą i niedrogą technologią produkcji, która doskonała jest od około 40 lat. Polega ona na mieleniu, mieszaniu i granulowaniu metodą rozpyłową surowców (ponad 90% stanowi ZnO), prasowaniu i wypalaniu. Styki warystorów są szlifowane i metalizowane, a na boczne powierzchnie walcowe nanosi się warstwę ochronną. Ilość i jednorodność rozłożenia domieszkujących tlenków metali (głównie Bi₂O₃) oraz odpowiednia technologia produkcji mają decydujący wpływ na właściwości elektryczne i mechaniczne warystorów [1].

Tlenek cynku jest półprzewodnikiem o szerokiej luce, a jego ziarna o wielkości od kilku do ponad 20 μm przypominają nieregularne wielościany. ZnO należy do związków niestechiometrycznych i z zasady zawiera drobny nadmiar (rzędu ppm) kationów cynku w położeniach międzywęzłowych. Decydującą rolę dla właściwości warystorów ZnO odgrywają granice międzyziarnowe i obecne tam warstwy atomowe. Wnętrze ziarn jest dobrym przewodnikiem, podczas gdy na granicach ziarn, wskutek elektrostatycznej bariery potencjałów, występuje obszar wysoce izolacyjny. Dodanie kilku procent wybranych pierwiastków domieszkujących jak Bi oraz Sb, Co lub Mn w postaci tlenków, przy odpowiednim procesie produkcyjnym, poważnie wpływa na przewodnictwo ziarn ZnO oraz silnie rezystancyjne właściwości granic międzyziarnowych. Bardzo istotną rolę odgrywa przy tym jednorodność rozmieszczenia tlenków domieszkujących, co nie jest łatwe w realizacji, przy niewielkiej ich zawartości. Ponadto ziarna ZnO powinny się odznaczać możliwie wąskim rozkładem wielkości. Cienka warstwa graniczna między ziarnami, o grubości ok. 1 nm, zawiera amorficzny r-r stały Bi₂O₃-ZnO. Występuje tam nadmiarowa warstwa tlenu i pułapowany jest ładunek ujemny. Tworzy się

elektrostatyczna bariera potencjału. Dla pojedynczej granicy międzyziarnowej wartość napięcia granicznego wynosi 3,2÷3,4 V [1, 2]. Przy granicznej wartości napięcia, na warstwie granicznej odpowiednio domieszkowanego ziarna ZnO, pole elektryczne może osiągać wartość nawet 1 MV/cm. Powoduje to powstanie "gorących elektronów", które poprzez impaktową jonizację robią dziury – tunele w paśmie walencyjnym, jako że ich energia jest wyższa od luki ZnO (ok. 3,2 eV). W efekcie dochodzi do gwałtownego spadku bariery potencjału [3]. Następuje wówczas całkowite przejście ze stanu izolującego do stanu przewodzącego, co jest zasadniczą cechą rezystora o silnie nieliniowej zależności napięciowej. Przejścia takie zachodzi w niezmiernie krótkim czasie (rzędu piko- nanosekund) i jest niemal całkowicie odwracalne. Przepływ prądu jest blokowany natychmiast po spadku napięcia poniżej wartości progowej.

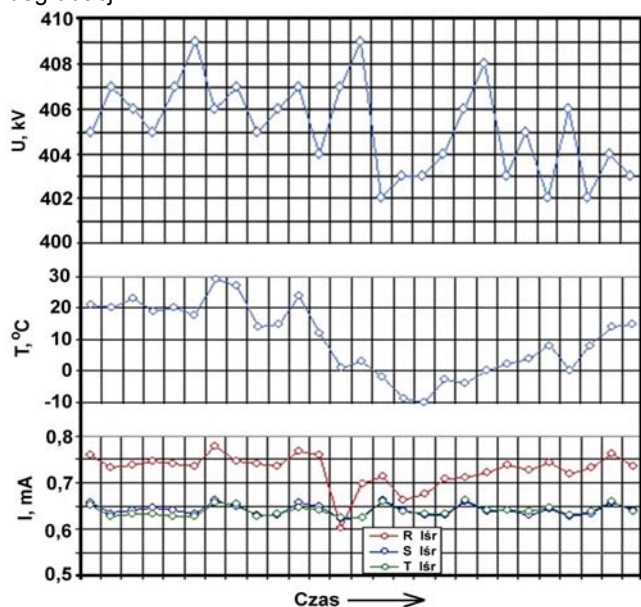
Warystori, zwłaszcza starsze, ulegają jednak procesom starzenia i degradacji. Przykładem może być obserwowany wzrost strat przewodnościowych – powiększanie się prądu przewodzenia w części charakterystyki o małych gęstościach prądu. Szereg impulsów o dużej amplitudzie i/ albo długich czasach trwania powoduje zmiany charakterystyki napięciowo-prądowej w zakresie niskich gęstości prądu. Przepływ udarów o określonej biegunowości powoduje, że stałoprądowa charakterystyka napięciowo-prądowa przestaje być symetryczna przy zmianach biegunowości [4].

Na rysunku 1 przedstawiono wyniki pomiarów parametrów wartości średniej prądu upływu beziskiernikowych ograniczników przepięć, zainstalowanych w napowietrznym polu liniowym rozdzielni 400 kV w ciągu roku. Brano pod uwagę zmienność rejestrowanych wartości średnich prądów, w zależności od temperatury i napięcia zasilania. Mierzone wartości tych prądów mieściły się w przyjętym zgłoszeniu patentowym [5] przedziale dopuszczalnych wartości. Stwierdzono jednak znaczne różnice wartości prądów w dwutygodniowych cyklach pomiarowych. Różnice te występowały pomiędzy charakterystykami ogranicznika zainstalowanego w fazie R, a ogranicznikami w fazach S i T. Jednocześnie nie stwierdzono znaczących różnic pomiędzy ogranicznikami w fazach S i T. Ich przebieg był niemal identyczny. Z informacji uzyskanych od producenta ograniczników przepięć wynikało, że warystori użyte do

budowy stosów do faz S i T pochodziły z innej szarzy produkcyjnej niż warystory w stosie do fazy R. Różnice dotyczyły niewielkich zmian w zestawie surowcowym masy, przy zachowaniu analogicznej technologii produkcji.

Warystory z badanych ograniczników przepięć są wrażliwe na zmiany temperatury. Natomiast zmiany napięcia zasilania nie mają istotnego wpływu na przebieg ich charakterystyk prądowych – prądu średniego. Podobne rozbieżności w przebiegach stwierdzono dla prądu maksymalnego i harmonicznego [5]. Zjawiska te stały się inspiracją do podjęcia bardziej szczegółowych badań polegających na rozpoznaniu i udokumentowaniu parametrów mikrostruktury warystorów. Stanowią one kontynuację prac dotyczących powierzchni warystorów oraz tekstolitowych elementów dystansowo-centrujących w uszkodzonych ogranicznikach przepięć [6].

Badaniom poddano warystory wykonane w różnych okresach, przez innych producentów. Ponadto badane były efekty degradacji mikrostruktury warystorów po awarii rozszczelnionego ogranicznika przepięć. Uszkodzenia struktury wywołane były przez skojarzone napięcia elektryczne, termiczne i mechaniczne. Badania dały podstawę do oceny parametrów mikrostruktury warystorów ZnO z punktu widzenia ich odporności na procesy degradacji.



Rys. 1. Wyniki pomiarów napięcia systemu w rozdzielni 400 kV – w kilowoltach (u góry), temperatury – w st. Celsjusza oraz wartości średniej prądu płynącego przez ograniczniki przepięć – w miliamperach (u dołu). Pomiary wykonywane były co dwa tygodnie, w cyklu jednego roku eksploatacji, połowa maja – połowa maja

Przedmiot i metodyka badań

Przedmiotem badań o charakterze porównawczym były cztery warystory. Badano dwa losowo wybrane warystory ZnO, wchodzące w skład stosów warystorowych w ogranicznikach przepięć jednego typu – GXAS 96 do sieci 110 kV, instalowanych w polach liniowych. Pierwszy z nich był produkcji ZSRR z lat 1980 ÷ 1990. Pochodził zatem z najstarszej serii warystorów ZnO, jakie eksploatowane były w kraju. Drugi, wyprodukowany został w ZWAR Przasnysz w latach 2003 ÷ 2007. Oba badane warystory nie były eksploatowane.

Obok warystorów ze starszych ograniczników przepięć, badaniom poddany został nieeksploatowany japoński warystor średniego napięcia (SN) z 2010 roku. Kolejny badany warystor pochodził z ogranicznika przepięć NN (400 kV) znanego wytwórcy z 2013 roku. W bieżącym roku

uległ on awarii po około półrocznym okresie eksploatacji. Doszło przy tym do pożaru wywołanego silnym prądem zwarciovym. Wskutek skojarzonych naprężeń elektryczno-termiczno-mechanicznych popękaniu uległa grupa warystorów. Do badań przeznaczono jeden z uszkodzonych elementów, który badany był w trzech obszarach – w miejscu silnego uszkodzenia struktury, w niewielkim oddaleniu od niego oraz tam gdzie mikrostruktura była niemal w pełni prawidłowa.

W badaniach prowadzonych metodą mikroskopii optycznej (MO) wykorzystywano mikroskop wyposażony w komputerowy analizator obrazu firmy CLEMEX. Stosowano obiektyw o mocy 20x, co odpowiada rozdzielczości 0,1 μm . Aby jak najbardziej zminimalizować wpływ obróbki na stan mikrostruktury, w trakcie przygotowania zglądów stosowano jedynie polerowanie – bez szlifowania. Wykorzystywano zawieszinę diamentową o granulacji około 0,5 μm , a następnie – celem już finalnego przygotowania powierzchni – żel krzemionkowy. Zdejmowano w ten sposób warstwę o grubości od 30 do 50 μm , w zależności od właściwości materiału. Oględziny prowadzone przy powiększeniach od 20 do 500 razy. Najczęściej wykorzystywany był kontrast interferencyjno-fazowy Nomarskiego, który pozwala na dobre wyróżnienie faz budujących materiał, również wykruszeń elementów struktury oraz porów. Wówczas jednak mniej widoczne pozostają granice poszczególnych ziarn ZnO.

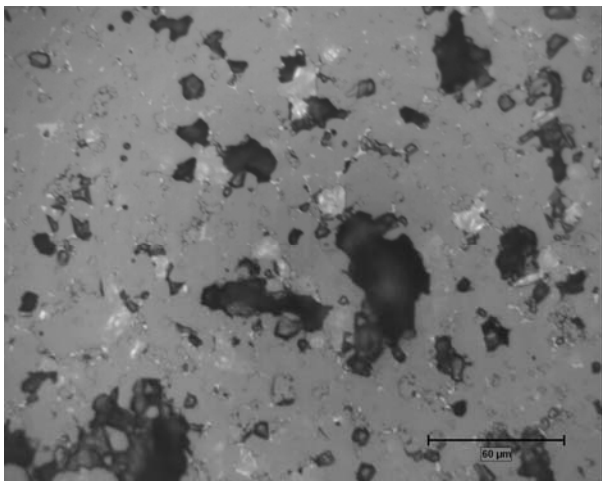
Badane tworzywa warystorów wykazują typową strukturę ceramicznych materiałów wielofazowych. Najczęściej duże ziarna otaczane są przez grupy mniejszych ziarn o gorszej spoiwości. Fakt ten powoduje, że w trakcie operacji polerowania zawieszinami o granulacji zbliżonej do ziarn osnowy, obszary o geometrii ziarn podobnej do cząstek czynnika polerskiego ulegają deformacji. W mikroskopii optycznej, mającej stosunkowo niewielką głębię ostrości – w porównaniu do np. SEM – zdeformowane polerowanymi obszary drobnoziarnistej struktury ceramicznej będą zawsze miały postać wgłębień i wykruszeń. Należy podkreślić, że w zależności od orientacji przestrzennej granic, zagłębienia w wierzchniej warstwie wykonanego zglądu oraz oświetlenia, ziarna wykazują różne odcienie szarości. W konsekwencji wiele ciemnych obszarów na obrazach zglądów nie odwzorowuje wykruszeń, lecz obecne w strukturze ziarna lub ich grupy o zróżnicowanym ułożeniu.

Wykorzystując metodę mikroskopii optycznej badano wielkość ziarn ZnO oraz wielkość i jednorodność rozłożenia ziarn fazy Bi_2O_3 . Oceniana była zwartość i stopień wypalenia czerepu, zespolenie ziarn oraz ich odporność na wykruszanie w czasie wykonywania zglądów powierzchni. Badano ilość, wielkość i rozłożenie wykruszeń i porów oraz ich zmienność w różnych obszarach próbek. Mierzono również grubość warstwy aluminium na powierzchni stykowej oraz mikrotwardość tworzyw. Wykorzystywano do tego mikrotwardościomierz uniwersalny typu Dura Scan firmy Struers, ze 100 g obciążeniem wgłębniaka. Obliczano wartość średnią z dziesięciu wykonanych pomiarów oraz odchylenie standardowe, stanowiące dobrą miarę jednorodności materiału warystorów.

Badania warystorów ze starszych ograniczników przepięć

Pierwszym i najstarszym z badanych warystorów był element produkcji ZSRR z lat 1980-tych. Na rysunku 2 przedstawiono typowy obraz mikrostruktury tego warystora w powiększeniu 500 razy. Widoczna jest ziarnista struktura materiału. Ziarna ZnO najczęściej mieszczą się w granicach od kilku do kilkunastu mikrometrów i często wyraźnie różnią się wielkością. Ich typowa wielkość to około 10 μm .

Niektóre ziarna posiadają obrzeżne pęknięcia i ogólnie są słabiej związane ze sobą niż w tworzywie pozostałych badanych warystorów. Poza zasadniczą fazą ZnO, występuje również mniejsza ilość jaśniejszego tlenku Bi₂O₃. Zawartość tej fazy wynosi kilka procent, niemniej jej ilość jest zróżnicowana w różnych obszarach obserwacji. Ziarna tlenku domieszkującego zwykle mają wielkość od kilku do kilkunastu mikrometrów. Część z nich posiada obrzeżne pęknięcia i są one gorzej związane z ziarnami głównej fazy. Świadczy też o tym liczniejsza obecność ziarn jasnej fazy, zwłaszcza o większych rozmiarach, w obszarach gdzie występuje więcej wykruszeń. Podkreślić należy, że domieszki innych tlenków występują również na granicach ziarn ZnO i na ich krawędziach – w punktach potrójnych, wpływając na właściwości materiału. Jednorodność tworzywa, zarówno w skali mikro-, jak i pół-makro, jest niedostateczna. W poszczególnych obszarach obserwacji stwierdzono znaczne różnice zawartości ziarn domieszkowych, porów oraz wykruszeń elementów struktury. Zwartość materiału należy ocenić jako niezadawalającą, na co zapewne najistotniejszy wpływ miał proces ujednorodnienia surowej masy, spiekanie i efekt rekrytalizacji ziarn.



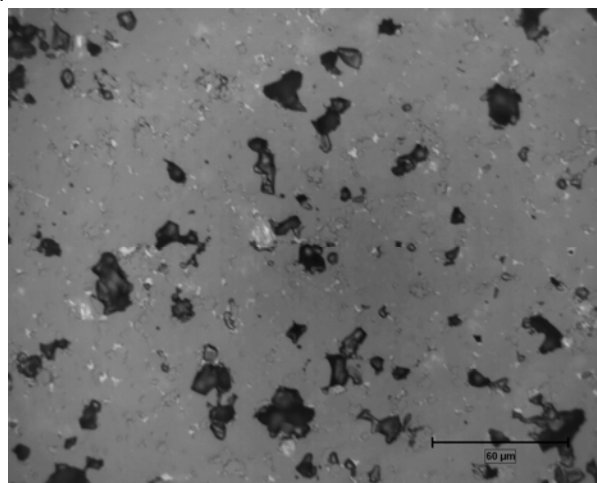
Rys. 2. Obraz mikrostruktury tworzywa warystora produkcji ZSRR. Widoczne są jasne ziarna tlenku domieszkującego, ciemne pory o regularnym kształcie oraz czarne obszary wykruszenia ziarn, niekiedy częściowego, o zróżnicowanym - zwykle nieregularnym kształcie

Ciemne pory o prawidłowej wielkości i obłym kształcie rozłożone są dosyć niejednorodnie. Ich zawartość mierzona w 10 punktach pomiarowych zmienia się od 1,5% do 4,6% powierzchni zglądu. Wartość średnia wynosi 2,9%. Ciemne obszary wykruszenia elementów struktury (często częściowego) mają nieregularny kształt i obejmują najczęściej kilka ziarn ZnO. Ich wielkość jest silnie zróżnicowana, lecz z zasady wynosi kilkadziesiąt mikrometrów. Wykruszone ziarna stanowiły od 12,8% do 21,3% powierzchni zglądu. Wartość średnia wynosiła 17,2%. Wyniki badań wskazują na nienajlepszą jednorodność czerepu oraz jego niezadawalającą spoiwość.

Drugim z badanych warystorów był krajowy element, wykonany około 20 lat po poprzednio badanym radzieckim. Na rysunku 3 przedstawiono typowy obraz mikrostruktury krajowego warystora w powiększeniu 500 razy. Widoczna jest ziarnista struktura materiału, przy czym wielkość ziarn ZnO z zasady mieści się w granicy 10 μm, najczęściej około 4 - 5 μm. Obok zasadniczej fazy ZnO, występuje również niewielka ilość jasnej fazy Bi₂O₃. Zawartość tej fazy nie przekracza 1%, a wielkość jej wydzielań najczęściej wynosi

kilka mikrometrów. Struktura materiału, zarówno w skali mikro- jak i pół-makro, może być oceniona jako dosyć jednorodna i zwarta, biorąc pod uwagę jeszcze umiarkowaną ilość wykruszonych elementów czerepu. Stąd też stopień spiekania materiału uznać można za właściwy.

Drobne, ciemne pory o prawidłowym – obłym kształcie rozłożone są jednorodnie. Ich zawartość mierzona w 10 punktach pomiarowych zmienia się od 0,5% do 1,0% powierzchni zglądu, wartość średnia wynosi 0,7%. Wielkość porów z zasady pozostaje na poziomie od ułamków do pojedynczych mikrometrów. Ciemne obszary wykruszenia elementów struktury (często częściowego), dobrze widoczne na rysunku 2, mają wieloboczny kształt i obejmują jedno lub kilka ziarn ZnO. Ich wielkość jest zróżnicowana i pozostaje w zakresie od kilku do co najwyżej 30 μm. Badanie ilości wykruszeń przeprowadzone dla 10 obszarów pomiarowych wykazało bardzo podobną ich zawartość – na poziomie 10,5±1,0% powierzchni zglądu. Potwierdza to dosyć dobrą jednorodność czerepu oraz jego zadawalającą spoiwość.



Rys. 3. Typowy obraz mikrostruktury tworzywa warystora produkcji krajowej. Widoczne jest dosyć jednorodne rozłożenie drobnych wydzielań jasnej fazy domieszkującej, małych ciemnych porów o regularnym kształcie oraz czarnych wyruszeń (często częściowych) o zróżnicowanej wielkości i kształcie

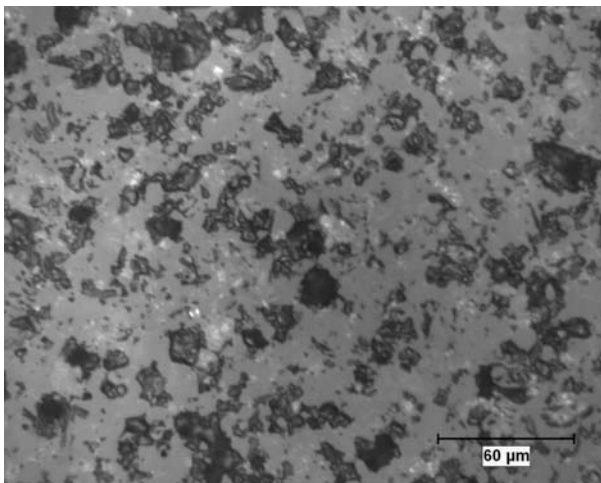
Opinię tę potwierdzają również badania mikrotwardości. Wartości średnich z dziesięciu wykonanych pomiarów wykazały istotne różnice: warystor krajowy wykazuje HV1 = 48,7±2,4 natomiast warystor produkcji ZSRR HV1 = 39,8±9,1. Różnice w mikrotwardości wskazują na znacznie lepszą zwartość struktury polskiego warystora, lecz i co istotne – również na dobrą jednorodność, wyrażoną małym odchyleniem standardowym wartości średniej. Struktura warystora produkcji radzieckiej miała nie tylko mniejszą twardość, ale rozrzut wyników pomiarów był znaczny. Wskazuje to na dużo niższą jednorodność struktury tego warystora. Należy jednak podkreślić, że został on wyprodukowany około 20 lat wcześniej i technologia wytwarzania od tego czasu mogła zostać znacząco zmodyfikowana. Warto też wspomnieć, że tworzywo obu warystorów różni się składem chemicznym – zastosowano różne ilości i proporcje faz domieszkujących.

Badania warystorów z nowszych ograniczników przepięć

Zgodnie z oczekiwaniami, warystor SN produkcji japońskiej z 2010 roku odznaczał się bardziej jednorodną i zwartą mikrostrukturą niż oba starsze elementy. Na rysunku 4 przedstawiono typowy obraz mikrostruktury japońskiego warystora w powiększeniu 500 razy. Zwraca uwagę drobnoziarnista struktura materiału. Wielkość ziarn

ZnO nie przekracza $5\ \mu\text{m}$ i najczęściej wynosi około $2\ \mu\text{m}$. Obserwowana mikrostruktura wykazuje wysoką spoiłość. Wykruszenia, widoczne jako czarne obszary, mają wielkość od kilku do kilkunastu mikrometrów. Obejmują one zwykle kilka ziarn i w różnych polach obserwacji stanowią od 0,8 do 1,5% powierzchni. Średnia ich ilość jest zatem bardzo niska i stanowi zaledwie 1,1%, przy jednorodnym rozłożeniu, dobrze świadczącym o homogeniczności materiału. Drobne, czarne pory mają prawidłowy, obły kształt i występują w bardzo niskiej ilości – 0,1%. Rozłożone są jednorodnie, a ich wielkość pozostaje na poziomie od ułamków do pojedynczych mikrometrów.

Obok ziarn ZnO, występuje również niewielka ilość jasnej fazy - Bi_2O_3 . Zawartość tlenku bizmutu - który wykazuje duże, lecz jednorodne rozproszenie - jest trudna do dokładnego oznaczenia. W różnych polach obserwacji jego ilość zawiera się w przedziale około 1 – 2%. Wielkość widocznych ziarn Bi_2O_3 jest bardzo zbliżona do ZnO – poniżej $5\ \mu\text{m}$, przy czym faza domieszkująca występuje czasami w zgrupowaniach obejmujących kilka ziarn.



Rys. 4. Typowy obraz mikrostruktury tworzywa warystora produkcji japońskiej. Widoczna jest jednorodna drobnoziarnista struktura oraz jednolite rozłożenie ziarn jasnej fazy domieszkującej. Ciemniejsze obszary obrazują ziarna oraz ich zgrupowania o zróżnicowanym ułożeniu. Czarne wykruszenia oraz pory są nieliczne

Ponadto, w specjalnym oświetleniu, słabo widoczne są drobne, jasne ziarna spinelu o podłużnym kształcie. Ich zawartość jest niższa niż Bi_2O_3 i również występują one w dużym rozproszeniu. Podkreślić należy, że domieszki innych tlenków zasadniczo nie są widoczne na zglądach. Występują one w szczególności w tzw. punktach potrójnych, na granicach ziarn ZnO i znacząco modyfikują właściwości - zwłaszcza elektryczne - granic międzyziarnowych. Struktura materiału zarówno w skali mikro-, jak i pół-makro może być oceniona jako zwarta i jednorodna, a stopień spieczenia materiału jest w pełni prawidłowy.

Badania mikrotwardości tworzywa japońskiego warystora potwierdziły wysoką ocenę jednorodności i spoiłości czerepu. Wartość średnia z dziesięciu wykonanych pomiarów wynosiła $\text{HV1} = 195,5 \pm 1,8$. Tworzywo odznacza się wysoką twardością, a bardzo niska wartość odchylenia standardowego potwierdza znakomitą jednorodność materiału warystora.

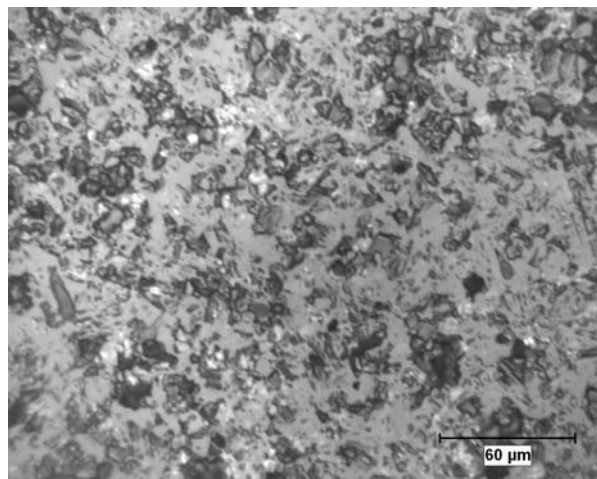
Kolejny badany warystor pochodził z ogranicznika przepięć 400 kV znanego wytwórcy z 2013 r. W bieżącym roku uległ on awarii, po stosunkowo krótkim okresie eksploatacji. Jak wspomniano, w wyniku przepływu silnego prądu zwarcioowego doszło do pożaru. Wywołane tym naprężenia elektryczne, termiczne i mechaniczne

spowodowały popękanie wielu warystorów – rysunek 5. Do badań przeznaczono jeden z uszkodzonych elementów, który badany był ogólnie w trzech obszarach – w miejscu gdzie doszło do silnego uszkodzenia struktury, w niewielkim oddaleniu od tego obszaru oraz w miejscu gdzie mikrostruktura była niemal całkiem prawidłowa.

Na rysunku 6 uwidoczniona została drobnoziarnista mikrostruktura materiału w obszarze możliwie najbardziej oddalonym od miejsca przebiecia. Brak tu było widocznych efektów oddziaływania naprężeń. Wielkość ziarn ZnO wynosi około $5\ \mu\text{m}$. Wykruszenia, widoczne jako czarne obszary, są dosyć nieliczne – stanowią od 3 do 9% (średnio 6,5%) powierzchni zglądów. Ich wielkość z zasady przekracza $10\ \mu\text{m}$. Małe czarne pory mają prawidłową wielkość - od ułamków do pojedynczych mikrometrów i obły kształt. Występują w ilości 0,2% powierzchni zglądów. Rozłożenie wykruszeń i porów jest jednorodne, a ich wielkość pozostaje na prawidłowym poziomie. Dobrze świadczy to o ogólnej homogeniczności materiału, która wydaje się być tylko nieco niższa niż w przypadku tworzywa japońskiego warystora.



Rys. 5. Uszkodzone warystory po rozszczelnieniu, przebieciu i pożarze ogranicznika przepięć NN



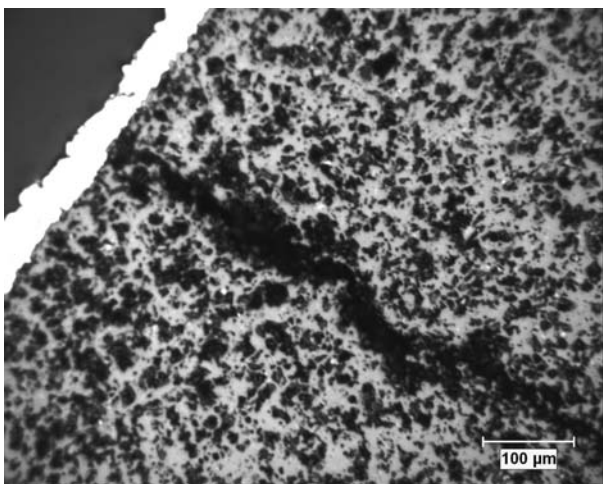
Rys. 6. Obraz mikrostruktury tworzywa uszkodzonego warystora NN. Obszar w dużym oddaleniu od miejsca przebiecia. Drobnoziarnista mikrostruktura jest jednorodna, jasne ziarna fazy domieszkującej są jednolicie rozłożone. Ciemniejsze obszary obrazują ziarna oraz ich zgrupowania o zróżnicowanym ułożeniu. Czarne wykruszenia oraz pory występują nielicznie

Obok zasadniczej fazy, którą jest ZnO, widoczna jest również niewielka ilość jasnej fazy Bi_2O_3 . Tlenek bizmutu jest silnie rozproszony i występuje w formie pojedynczych ziarn. Widoczne ziarna stanowią jedynie ułamek procenta

powierzchni, a ich wielkość jest bardzo zbliżona do rozmiarów ziarn ZnO i wynosi kilka mikrometrów. W odpowiednim oświetleniu słabo widoczne są również niewielkie, jasne ziarna spinelu o wyraźnie wydłużonym kształcie. Ich wielkość i zawartość jest podobna jak tlenku bizmutu i także występują one w dużym rozproszeniu.

Struktura materiału - zarówno w skali mikro-, jak i półmakro - może być oceniona jako zwarta i jednorodna, niewiele ustępując japońskiemu warystorowi. Stopień wypalenia materiału jest w pełni prawidłowy. Potwierdza to wartość mikrotwardości, która wynosi $HV1 = 204,5 \pm 3,7$. Jest ona nawet nieco wyższa niż dla japońskiego tworzywa ($HV1 = 195,5 \pm 1,8$), choć dwukrotnie większa jest przy tym wartość odchylenia standardowego, świadcząc o nie aż tak wysokiej homogeniczności materiału.

Jak wspomniano, obok obszaru o prawidłowej - nie zdefektowanej strukturze, badana była strefa, gdzie w wyniku skojarzonych naprężeń elektryczno-termiczno-mechanicznych doszło do jej dużego uszkodzenia. Na rysunku 7 przedstawiono wlotowy obszar kanału przebicia warystora w powiększeniu 200 razy.



Rys. 7. Uszkodzony warystor NN - wlotowy obszar kanału przebicia. Widoczna jest jasna warstwa stykowa aluminium o grubości około $40 \mu m$. Zwraca uwagę duża ilość wykruszonych (niekiedy częściowo) elementów struktury

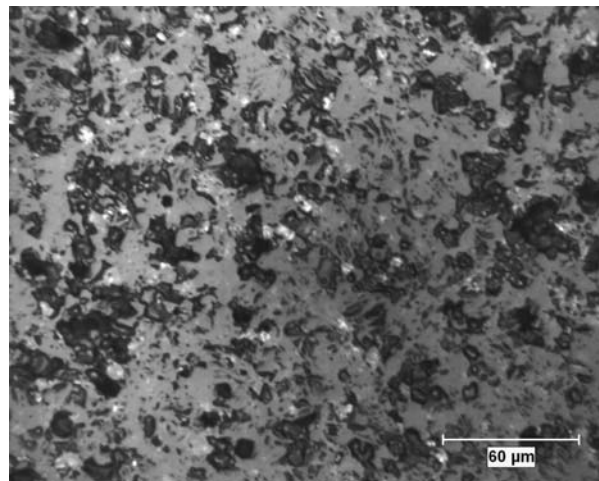
Widoczny kanał przebicia warystora ma zmienną szerokość, mieszczącą się w granicach od kilku do ponad 60 mikrometrów. W środku znajduje pewna ilość ziarn ZnO , które nie uległy wykruszeniu, lecz w wyniku działania wysokiej temperatury uległy przetopieniu. Popękały przy tym granice łączące ziarna. W obszarze przylegającym do kanału zwraca uwagę duża ilość wykruszeń. Granice ziarn uległy tak istotnemu osłabieniu, że w trakcie przygotowywania zglądu wykruszeniu (niekiedy częściowemu) uległy grupy ziarn stanowiące od 17 do 21%. Średnio zajmują one aż 19% powierzchni.

Efekt przetopienia części ziarn ZnO lekko zaznaczony jest też na rysunku 8, który przedstawia mikrostrukturę materiału w niewielkiej odległości od kanału. Przetopione ziarna, a najczęściej całe ich grupy, widoczne są jeszcze w obszarach oddalonych od kanału na ponad jeden milimetr. Wykruszone, niekiedy częściowo, grupy ziarn stanowią w tej strefie kilkanaście procent (średnio 13,5%). Dokładniejsze obserwacje zglądów przy różnym oświetleniu pozwoliły na stwierdzenie, że wykruszenia sąsiadują często z porami oraz wydzieleniami fazy spinelowej. Dowodzi to słabszego jej powiązania z ziarnami ZnO .

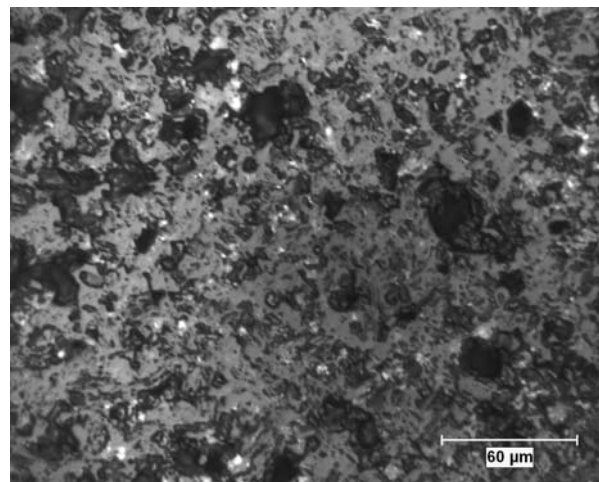
Obszar oddalony od kanału o około 2 – 3 mm może być uznany za przejściowy pomiędzy zdefektowaną i prawidłową mikrostrukturą. Strefa taka przedstawiona

została na rysunku 9. Naprężenia elektryczno-termiczno-mechaniczne, jakie oddziaływały na tworzywo, nie przekraczały jeszcze wytrzymałości mechanicznej materiału, nie spowodowały pęknięć i wywołały jedynie niewielkie efekty degradacji mikrostruktury. Osłabienie granic między-ziarnowych spowodowało wzrost ilości wykruszeń do około 10% (typowo $3 \div 9\%$). Także mikrotwardość była nieco niższa i o znacznie większym rozrzucie niż dla obszarów o niezdefektowanej strukturze - $HV1 = 181,4 \pm 9,3$ (wobec $HV1 = 204,5 \pm 3,7$).

Niemniej, niewielkie tylko obniżenie spoistości i parametrów tworzywa w niewielkiej odległości od kanału przebicia świadczy o wysokiej jego odporności na wysokie naprężenia termiczne i w konsekwencji - mechaniczne, jakie towarzyszą prądom zwarciovym. Potwierdza to wysoką ocenę materiału warystorów ogranicznika przepięć 400 kV, który uległ awarii. Dowodzi również roli wysokiej wytrzymałości mechanicznej, jaką powinno się odznaczać tworzywo warystorów ZnO . Powinna ona bowiem z możliwie dużym zapasem przewyższać wartości naprężeń mechanicznych (rozciągających i ściskających), jakie towarzyszą przepływom silnych prądów przez materiał warystorów.



Rys. 8. Obraz mikrostruktury tworzywa uszkodzonego warystora NN w odległości około 0,5 mm od kanału przebicia. Wykruszone elementy struktury stanowią ok. 13%. Lekko zaznaczone są charakterystyczne zgrupowania przetopionych ziarn ZnO . Mają one szary kolor i są otoczone grubszymi czarnymi obwódkami. Dobrze uwidoczniona jest jasna faza Bi_2O_3



Rys. 9. Obraz mikrostruktury tworzywa uszkodzonego warystora NN w odległości ok. 2 mm od kanału przebicia. Zdefektowanie mikrostruktury jest jedynie lekko zaznaczone. Wykruszone zgrupowania ziarn stanowią ok. 10%. Nie występują już przetopione ziarna ZnO . Uwidocznione są jasne ziarna fazy Bi_2O_3

Podsumowanie i wnioski

Badane warystory, pochodzące z różnych okresów i od różnych producentów, odznaczają się zróżnicowaną zawartością tlenków domieszkujących, parametrami mikrostruktury, właściwościami mechanicznymi oraz w konsekwencji – różną odpornością na procesy degradacji.

Prowadzone od wielu lat badania ograniczników przepięć dowodzą, że mikrostruktura i właściwości – zwłaszcza elektryczne – warystorów w ogranicznikach przepięć, które pracują w jednym polu w każdej z faz, powinny być jak najbardziej do siebie zbliżone.

Elementami, które osłabiają mikrostrukturę warystorów są znaczne różnice w wielkości ziarn ZnO , wydzielenia spinelu oraz w mniejszym stopniu pory. Faza Bi_2O_3 nie osłabia materiału, a jej wydzielenia mają z zasady wielkość zbliżoną do ziarn ZnO . Istotniejsze zastrzeżenia co do jednorodności i zwartości mikrostruktury budzi jedynie najstarszy z badanych materiałów warystorowych, pochodzący jeszcze z lat 1980-tych.

Z punktu widzenia odporności na procesy starzeniowe, materiał warystorów powinien wykazywać jak najwyższą wytrzymałość mechaniczną i termo-mechaniczną. Jest ona uwarunkowana przede wszystkim jednorodnością i zwartością mikrostruktury. Dotyczy to szczególnie jednorodnego rozkładu wielkości ziarn ZnO oraz rozłożenia tlenków domieszkujących, co wymaga starannie dopracowanej i realizowanej technologii produkcji. Zaznaczyć należy, że obecnie produkowane tworzywa

warystorowe wysokiej jakości posiadają wysoką odporność na skojarzone naprężenia elektryczno-termiczno-mechaniczne.

Autorzy: mgr inż. Piotr Papliński, Instytut Energetyki – Instytut Badawczy (IEn), ul. Mory 8, 01-330 Warszawa, E-mail: piotr.papliński@ien.com.pl; dr hab. Przemysław Ranachowski, Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN (IPPT PAN), ul. Pawińskiego 5b, 02-106 Warszawa, E-mail: pranach@ippt.pan.pl.

LITERATURA

- [1] Clarke D.R., On the equilibrium thickness of intergranular glass phases in ceramic materials, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85 (1999), 485-502
- [2] Levinson L.M., editor, Advances in Varistor Technology, *Ceramic Transactions*, 3 (Am. Ceram. Soc. 1989)
- [3] Greuter F., Blatter G., Electrical properties of grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors, *Semiconductors Science and Technology*, 5, 2 (1990) 111-137
- [4] Jaroszewski M., Kostyła P., Waclawek Z., Metoda określania wartości parametrów wewnętrznych warystora na podstawie pomiaru wartości chwilowych prądu i napięcia. *Przegląd Elektrotechniczny Konferencje*, 3 (2007) 115-116
- [5] Sposób diagnozowania stanu zużycia ograniczników przepięć, *Patent Instytutu Energetyki nr 194 371* (2007)
- [6] Papliński P., Ranachowski P., Badania powierzchni elementów wewnętrznych ograniczników przepięć, *Przegląd Elektrotechniczny*, 5a (2012) 73-76