



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00741

(22) Data de depozit: 06/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:  
• LUNGU MAGDALENA- VALENTINA,  
BD.IULIU MANIU NR.65, BL.7 P, SC.7, ET.2,  
AP.211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• CÎRSTEA CRISTIANA DIANA,  
STR. PORUMBACU NR. 1, BL. 24, SC.C,  
ET. 7, AP. 151, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• MARIN MIHAI, STR.ZBOINA NEAGRĂ,  
NR.9, BL.117, SC.1, ET.3, AP.19,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;  
• TĂLPEANU DORINEL,  
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,  
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;

• CARAMITU ALINA,  
ALEEA AV.LT.GH.STĂLPEANU, NR.5, BL.5,  
SC.4, ET.4, AP.40, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI,  
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;  
• MARINESCU VIRGIL EMANUEL,  
CALEA CĂLĂRAȘI, NR.94, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• SBÂRCEA GABRIELA-BEATRICE,  
BD.THEODOR PALLADY, NR.30, BL.T2,  
ET.5, AP.57, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• MANEA CIPRIAN-ALEXANDRU,  
STR. MIHAIL KOGĂLNICEANU, NR.6,  
CĂLĂRAȘI, CL, RO;  
• GODEANU PETRIȘOR,  
STR.MIHAIL SEBASTIAN, NR.137, BL.V79,  
SC.2, AP.42, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• BARBU ALEXANDRA CĂTĂLINA,  
ȘOS. COLENTINA, NR.56, BL.100, SC.A,  
ET.8, AP.37, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,  
RO

(54) PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR VARISTOARE PE BAZĂ  
DE OXID DE ZINC SUB FORMĂ DE DISC

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc, cu microstructură omogenă, utilizate în descărcătoarele de joasă, medie sau înaltă tensiune. Procedeu conform invenției constă în consolidarea unor amestecuri de pulberi microcristaline de ZnO care este componentul majoritar, aditivate cu oxizi metalici de staniu SnO<sub>2</sub>, de stibiu Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de cobalt Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, de vanadiu V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și crom Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, care se realizează prin amestecarea pe cale umedă a pulberilor componente și procesarea acestora prin tehnici de granulare, presare, sinterizare și recoacere, varistoarele sub formă de disc fiind constituite din amestecuri de pulberi ultrafine și uniform dispersate cu un conținut de 96...97,5% molare ZnO și minim patru oxizi metalici într-o cantitate de 0,5...1% molare pentru fiecare oxid metalic, care se presează sub formă de disc cu diametrul cuprins între 20...40 mm și înălțimea

de 10...20 mm, cu o presiune cuprinsă între 100...150 MPa, se sinterizează în aer la temperatura de 1200...1250°C timp de 2...4 ore, se recoc la temperatura de 900...950°C timp de 4...8 ore, obținându-se varistoare disc cu un grad de compactizare de minim 95%, o duritate Vickers de minim 142 HV, un modul de elasticitate de minim 110 GPa și o microstructură uniformă și fin dispersată, iar în urma acoperirii fețelor circulare ale varistoarelor disc cu un strat uniform de pastă de Ag și tratării termice a acestora la o temperatură cuprinsă între 600...650°C, timp de 0,5...1 ore, rezultă varistoare disc pe bază de ZnO cu caracteristici electrice și dielectrice adecvate utilizării acestora în descărcătoare.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



10

## PROCEDEU DE OBTINERE A UNOR VARISTOARE PE BAZĂ DE OXID DE ZINC SUB FORMĂ DE DISC

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unor varistoare pe bază de oxid de zinc (ZnO) sub formă de disc, cu microstructura omogenă, prin consolidarea unor amestecuri de pulberi ultrafine și uniform dispersate de ZnO (component majoritar) aditivate cu minim patru oxizi metalici aleși din categoria oxid de staniu ( $\text{SnO}_2$ ), oxid de stibiu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), oxid de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), oxid de vanadiu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) și oxid de crom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), utilizate în descărcătoare de joasă, medie sau înaltă tensiune.

Varistoarele pe bază de ZnO sunt dispozitive ceramice multicomponente cu caracteristici neliniare curent-tensiune (I-U) și capacități mari de absorbție a curentului și energiei. Datorită acestor proprietăți specifice, varistoarele pe bază de ZnO sunt utilizate în descărcătoare de supratensiuni atât pentru protecția instalațiilor electrice împotriva supratensiunilor, cât și pentru stabilizarea tensiunilor pe o gamă largă de tensiuni, de la câțiva volți la câțiva kilovolți.

În mod uzual, varistoarele pe bază de ZnO conțin pe lângă componentul majoritar (ZnO) o serie de oxizi metalici (MeO) cu rol de dopanți. Varistoarele pe bază de ZnO au fost raportate pentru prima dată în literatura de specialitate în urmă cu circa 50 de ani, fiind alcătuite dintr-o matrice conductivă densă de ZnO înconjurată de limite de grăunți foarte rezistive, compuși dintr-un amestec de cinci sau mai mulți oxizi metalici. Principalii oxizi metalici folosiți ca dopanți sunt oxidul de bismut ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), oxidul de stibiu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), oxidul de beriliu ( $\text{BeO}$ ), oxizi de mangan ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ), oxizi de cobalt ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) și oxid de crom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), adăugați de regulă într-o cantitate totală de minim 3 % molare [1-3]. Unii dintre acești dopanți pot crea un comportament nerezistiv în varistoarele pe bază de ZnO, în timp ce alți dopanți pot îmbunătăți caracteristicile neliniare și pot ajuta la controlul dezvoltării microstructurii.

De exemplu, în cazul varistoarelor pe bază de ZnO aditivate cu  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , la sinterizarea convențională a compactelor de pulberi compozite, care are loc de regulă la temperaturi de peste  $1100^\circ\text{C}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  va segrega la limitele de grăunți ale ZnO ca o fază intergranulară și va forma o barieră de conducție electronică între grăunții de ZnO, astfel încât materialul ceramic pe bază de ZnO să prezinte un comportament nerezistiv.

Este cunoscut faptul că microstructura varistoarelor pe bază de ZnO influențează în mod decisiv funcționarea acestora în descărcătoare. La rândul său, obținerea unei microstructuri optime este condiționată de tipul și puritatea materialelor componente, precum și de gradul de finețe și dispersie a amestecurilor de pulberi folosite.

Varistoarele moderne pe bază de ZnO pot conține mai mult de opt aditivi de oxizi metalici [4], [5]. Fiecare aditiv este responsabil pentru una sau mai multe caracteristici, cum ar fi coeficientul de neliniaritate ( $\alpha$ ), tensiunea de străpungere, morfologia granulelor, stabilitatea sub tensiune continuă și alternativă, etc. [6].

Varistoarele pe bază de ZnO prezintă următoarele avantaje: caracteristică foarte neliniară, capacitate foarte mare de absorbție a energiei, timp de răspuns foarte redus, fiabilitate, funcționarea la tensiuni reduse [7]. Ca dezavantaje se pot aminti: pierderile în regim permanent care cresc cu temperatura și costurile de fabricație, care pot fi ridicate funcție de tipul și dimensiunile varistoarelor și performanțele acestora. Alt dezavantaj major al varistoarelor pe bază de ZnO constă în fenomenul de îmbătrânire care degradează materialul și structura eterogenă rezultată din numeroșii aditivi.

Procedeele cunoscute pentru realizarea varistoarelor pe bază de ZnO sub formă de disc se bazează pe tehnici clasice sau neconvenționale ale metalurgiei pulberilor de procesare și consolidare a amestecurilor de pulberi obținute prin omogenizare mecanică pe cale umedă a pulberilor de ZnO și MeO.

Prin documentul US 5073302 [8] se cunoaște un procedeu clasic de obținere varistoare pe bază de ZnO și un compus de mangan, care conține în structura materialului două faze cristaline: ZnO și manganat de zinc ( $\text{ZnMn}_2\text{O}_4$ ), într-un raport molar dintre compusul de mangan și ZnO de 3-7 %, pornind de la o cantitate de azotat de mangan ( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) care a fost adăugată peste o suspensie de pulbere de ZnO și alcool etilic, apoi s-a omogenizat, s-a evaporat solvenul, iar materialul rezultat a fost uscat, apoi calcinat la temperatura de 700°C timp de 1 oră, iar pulberea calcinată a fost presată sub formă de disc cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 2 mm cu 300 kg/cm<sup>2</sup>, urmată de o repesare hidrostatică cu 1 t/cm<sup>2</sup>, după care discurile au fost tratate termic într-un cuptor, cu o viteză de încălzire de 6°C/minut, la temperatura de sinterizare de 1100-1300°C, timp de 0,5-2 ore, iar răcirea a fost făcută lent cu cuptorul, după care discurile sinterizate au fost recoapte la o temperatură mai mică decât temperatura de sinterizare cu cel puțin 50°C și mai mare de 1000°C timp de 0,5-3 ore. Pentru realizarea testelor electrice în curent continuu discurile recoapte au fost acoperite cu un amestec de indium și mercur pe ambele suprafețe circulare. Varistoarele obținute au avut o rezistență specifică de maxim  $1.31 \times 10^7 \Omega \text{ cm}$  și un coeficient de neliniaritate ( $\alpha$ ) de minim 10. Procedeu prezintă dezavantajul că nu este aplicabil la scară industrială, deoarece implică o etapă de presare clasică, urmată de o presare hidrostatică, sinterizare și recoacere, realizate pe loturi mici de varistoare disc de dimensiuni mici (diametrul de 10 mm și înălțimea de 2 mm).

În documentul US 5973589 [9] se cunoaște un procedeu clasic de obținere varistoare multistrat pe bază de ZnO (component majoritar) cu aditivi principali  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și alți dopanți selectați din seria  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , NiO,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ , precum și constituenți, cum ar fi  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Cantitatea de  $\text{V}_2\text{O}_5$  folosită la realizarea amestecurilor de pulberi compozite a fost de 0,1-2 % molare, cantitatea de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  și  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  nu a depășit 0,65 % molare, cantitățile de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  și  $\text{WO}_3$  au fost cuprinse în intervalul 0,005-0,1 % molare, cantitățile de  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  au fost alese în intervalul 0,005-0,1 % molare, pe când cantitatea de  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  a fost de 0,1-2 % masice, sistemul  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  fiind compus din 35-70 % masice PbO, 5-25 % masice  $\text{B}_2\text{O}_3$  și 20-50 % masice  $\text{SiO}_2$ . Amestecurile de pulberi pe bază de ZnO,  $\text{V}_2\text{O}_5$  cu sau fără adaos de alți dopanți au fost calcinate la temperatura de 700°C timp de 3 ore, apoi măcinate cu bile, amestecate cu un liant, apoi presate sub formă de disc cu diametrul de 13 mm și sinterizate la temperatura de 900-950°C timp de 1-2 ore. Discurile sinterizate au fost șlefuite pe ambele suprafețe circulare, apoi au fost aplicate mai multe straturi de pastă de Ag sau de aliaj de Pd/Ag pentru formarea unor contacte rezistive pe varistoarele disc, straturile de Ag sau Pd/Ag având rol de electrozi. Adăugarea unei cantități de 0,1-2 % molare  $\text{V}_2\text{O}_5$  în materialul ceramic pe bază de ZnO a schimbat drastic comportamentul de densificare a ZnO, densitatea scăzând cu creșterea conținutului de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , iar dimensiunea medie a grăunților materialelor ceramice din ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$  a crescut comparativ cu cea a ZnO pur. Cu toate acestea, discurile ceramice din ZnO- $\text{V}_2\text{O}_5$  au prezentat proprietăți caracteristice varistoarelor, cum ar fi un coeficient de neliniaritate ( $\alpha$ ) aflat în intervalul 1,8-5 pentru o densitate a curentului electric de 10 mA/cm<sup>2</sup>, deoarece în timpul sinterizării

la o temperatură ridicată,  $V_2O_5$  formează o fază intergranulară bogată în vanadiu între grăunții de ZnO, care promovează creșterea grăunților de ZnO. În plus, în timpul răcirii,  $V_2O_5$  se va separa la limita grăunților de ZnO, astfel încât formează un strat intergranular continuu care este o barieră electronică la limita dintre grăunții de ZnO relativ conductivi, conducând astfel la obținerea caracteristicilor neliniare curent-tensiune ale varistoarelor ZnO- $V_2O_5$ . Cu o combinație adecvată de ZnO,  $V_2O_5$  și alți aditivi de oxizi metalici, se pot obține varistoare sinterizate la 900°C, timp de 2 ore, cu un coeficient de neliniaritate ( $\alpha$ ) de minim 50 și o densitate de curent de scurgere de maxim 20  $\mu A/cm^2$ . Procedul prezintă dezavantajul că este ineficient din punct de vedere industrial, fiind destinat pentru realizarea de varistoare disc de dimensiuni mici cu diametrul de 13 mm și înălțime neprecizată. De asemenea, descrierea procedului este incompletă, deoarece nu au fost precizate informații asupra parametrilor de măcinare cu bile a pulberilor compozite (timpul, turația și mediul de măcinare, tipul și dimensiunea bilelor, raportul masic dintre bile și materialul de măcinat), presiunea de presare a comprimatelor disc, tipul și cantitatea de liant folosită.

În articolul elaborat de Liang și colab. [10] se cunoaște procedul de realizare neconvențională a unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc pornind de la pulberi compozite pe bază de ZnO, cu 93,897 sau 97 % molare ZnO dopate cu oxizi metalici ( $MeO = Bi_2O_3, CoO, Mn_2O_3, Cr_2O_3, Sb_2O_3, NiO, SiO_2, B_2O_3$ ) cu un conținut de 0,5-1,5 % molare/ $MeO$  și 0,003 % molare de  $Al(NO)_3 \cdot 9H_2O$  (puritate 99,99 %), care au fost măcinate în alcool etilic, apoi uscate și consolidate prin procedul de sinterizare în plasmă de scânteie (SPS) într-o matriță de grafit, sub o presiune uniaxială de 50 MPa, la temperatura de sinterizare de 800°C, respectiv 900°C, cu timp de menținere pe palierul de sinterizare de 10 minute, obținându-se discuri cu diametrul de 10 mm și înălțimea de 1,5 mm. După aceea, probele obținute au fost recoapte în aer într-un cuptor de tratament termic, la temperatura de 1000°C, timp de 3 ore. Probele sinterizate și recoapte au avut o microstructură densă și omogenă, formată din grăunți de ZnO și faze secundare tip spinel ( $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) și piroclor ( $Zn_2Bi_3Sb_3O_{14}$ ), iar densitatea relativă a fost de 98,1-99,8 % din densitatea teoretică. S-a constatat faptul că mai mulți oxizi folosiți ca dopanți ai ZnO pot împiedica creșterea grăunților și contribuie la obținerea unor dimensiuni mai mici de grăunți. Pentru determinarea caracteristicilor electrice probele disc au fost șlefuite pe ambele suprafețe circulare până s-a obținut grosimea discurilor de 1 mm, apoi suprafețele au fost acoperite prin pulverizare cu un strat subțire de aur. Probele sinterizate prin SPS au avut proprietăți electrice foarte slabe (intensitatea câmpului electric de străpungere de 0,0048-0,0086 V/mm, coeficientul de neliniaritate de 1,31-1,83) datorat fazei de Bi metalic înalt conductive, care a rezultat din reducerea  $Bi_2O_3$  din cauza presiunii parțiale de oxigen scăzută a procesului SPS, în timp ce probele sinterizate și recoapte au avut proprietăți electrice îmbunătățite (intensitatea câmpului electric de străpungere de 600-941 V/mm, coeficientul de neliniaritate de 15,7-53,5), deoarece faza de Bi metalic poate fi reoxidată după un proces de recoacere. Procedul de realizare varistoare pe bază de ZnO prin SPS este descris incomplet, deoarece nu au fost precizate informații asupra parametrilor de procesare (atmosfera de lucru, viteza de încălzire, schema de impulsuri de curent continuu și viteza de răcire). În plus, parametrii de procesare prin SPS au fost stabiliți pentru realizarea de varistoare disc de dimensiuni mici (diametrul de 10 mm și înălțimea de 1,5 mm), procedul fiind ineficient din punct de vedere industrial, deoarece

4

consolidarea prin SPS s-a făcut pe câte o probă, scalabilitatea dimensiunilor probelor de varistoare nefiind studiată.

În articolul elaborat de A. Badev și colab. [11] se cunoaște procedeul de realizare varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc, pornind de la nanopulberi de ZnO (puritate de 99,99 %, dimensiunea medie a particulelor de 60 nm) dopate cu 0,5 % molare Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 % molare Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 % molare MnO<sub>2</sub> și 0,5 % molare Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, care au fost măcinate în alcool etilic, apoi uscate și aditivate cu un liant organic (4 % alcool polivinilic - APV), după care au fost presate uniaxial cu 110 MPa în discuri cu diametrul de 8 mm și înălțimea neprecizată, apoi presate izostatic la 300 MPa și ulterior calcinate în aer, la 650°C, timp de 2 ore, pentru îndepărtarea liantului organic (APV). Sinterizarea în microunde (MWS) s-a realizat în aer, la 2,45 GHz, o putere incidentă de 250 W, la 4 temperaturi de sinterizare (900°C, 1000°C, 1100°C și 1200°C) și 4 timpi de menținere pe palier (5 minute, 0,5 ore, 1 oră și 2 ore) cu o rată de încălzire de 250 °C/minut și o radiație a microundelor configurată în câmp electric, respectiv în câmp magnetic. Discurile sinterizate au avut o densitate relativă de minim 97,8 % din densitatea teoretică. Pentru testele electrice, probele de varistoare disc au fost acoperite cu o pastă de argint și tratate termic la 750°C, timp de 0,5 ore. Probele sinterizate prin MWS timp de 5 minute la 900-1200°C, în câmp electric, au avut un coeficient de neliniaritate ( $\alpha$ ) de 20,87-29,53, o intensitate a câmpului electric de străpungere de 172-503 V/mm și o densitate de curent de scurgere de 0,0041-0,07 mA/cm<sup>2</sup>, în timp ce probele sinterizate în aceleași condiții în câmp magnetic au avut un coeficient de neliniaritate ( $\alpha$ ) de 28,13-39,05, o intensitate a câmpului electric de străpungere de 550-625 V/mm și o densitate de curent de scurgere de 0,0065-0,007 mA/cm<sup>2</sup>. Cele mai bune rezultate s-au obținut pentru probele sinterizate prin MWS timp de 5 minute la 1100°C, atât în câmp electric, cât și în câmp magnetic, cu valori superioare în cazul sinterizării în câmp magnetic, datorită îmbunătățirii reactivității dintre ZnO și dopanți și a proprietăților superioare ale barierei electrostatice. Dezavantajele procedurii constau în faptul că nu este economic și nici aplicabil la scară industrială, deoarece implică folosirea de nanopulberi de ZnO și infrastructura specifică, care necesită costuri financiare mari pentru obținerea de varistoare disc de dimensiuni mici cu diametrul de 8 mm.

Metodele cunoscute de obținere a varistoarelor pe bază de ZnO prezintă dezavantajul că nu conțin informații suficiente asupra parametrilor de procesare, iar experimentările s-au realizat în general pe loturi mici de pulberi și de varistoare disc de dimensiuni mici, cu diametrul de 8-30 mm și înălțimea de 1-3 mm. De asemenea, se remarcă faptul că proprietățile varistoarelor sunt direct influențate de structura internă, compoziția chimică, finețea și puritatea pulberilor inițiale, modul de pregătire a amestecului de pulberi compozite pe bază de ZnO și aditivii de MeO sau alți constituenți și de procesele de sinterizare și recoacere ale acestora. În plus, parametrii de procesare se selectează experimental, funcție de dimensiunile varistoarelor și de infrastructura disponibilă, iar rezultatele diferă între producători.

Problema pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unui procedeu de obținere a unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc, cu microstructura omogenă, prin consolidarea unor amestecuri de pulberi ultrafine și uniform dispersate de ZnO (component majoritar) aditivate cu minim patru oxizi metalici (MeO) aleși din categoria SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, de puritate înaltă și particule microcristaline, realizate prin dispersarea MeO în matricea de ZnO, în rapoartele stoichiometrice dorite, într-o

suspensie alcoolică de pulberi ultrafine de ZnO și MeO, preparată prin ultrasonare și agitare energetică.

Procedeul conform invenției înlătură dezavantajele menționate la procedeele prezentate anterior, prin aceea că, în scopul obținerii unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc cu microstructura omogenă, pornește de la loturi de câte 0,5-1,5 kg de amestecuri de pulberi ultrafine cu compoziția chimică (% molare) cuprinsă în intervalul 96-97,5 % ZnO și minim patru MeO aleși din categoria SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> într-o cantitate de 0,5-1 % pentru fiecare MeO, realizate din pulberi pure ultrafine de ZnO cu diametrul maxim de 5 μm și pulberi pure de MeO cu diametrul maxim de 32 μm, care se dispersează în 1-3 litri de alcool etilic p.a. prin ultrasonare timp de 1-2 ore pentru obținerea unei suspensii care se omogenizează în continuare prin agitare energetică cu un agitator mecanic cu o turație de 500-700 rpm, timp de 2-4 ore, se centrifughează cu o turație de 8000-9000 rpm, timp de 1-5 minute, se usucă într-o etuvă în aer la temperatura de 80-90°C, timp de 8-12 ore, se dezaglomerează și sitează, apoi se granulează cu o soluție de 4 % alcool polivinilic, reținându-se prin sitare fracțiunea granulometrică de 325-600 μm, se presează sub formă de disc cu diametrul de 20-40 mm și înălțimea de 10-20 mm, cu o presiune de 100-150 MPa, se sinterizează în aer la temperatura de 1200-1250°C, cu paliere intermediare la temperaturile de 100°C, 600°C și 900°C și timp de menținere pe palierul intermediare de 0,5-1 ore și de 2-4 ore pe palierul final de sinterizare și o viteză de creștere a temperaturii între paliere de 3-5 °C/minut, se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care se supun unui tratament termic de recoacere la temperatura de 900-950°C, cu timp de menținere pe palier de 4-8 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 3-5 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, se sablează cu alică din oțel și se ultrasonază 1-2 minute în acetonă, la final rezultând varistoare disc cu un grad de compactizare de minim 95 %, o duritate Vickers de minim 142 HV, un modul de elasticitate de minim 110 GPa și o microstructură uniformă și fin dispersată, după care pe ambele fețe de contact ale varistoarelor disc se aplică un strat uniform de pastă de argint, apoi discurile acoperite se supun unui tratament termic la temperatura de 600-650°C, cu timp de menținere pe palier de 0,5-1 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 3-5 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care în urma testelor funcționale varistoarele disc prezintă o rezistență electrică măsurată în curent continuu (c.c.) de maxim 275 MΩ la 500 V c.c., respectiv de maxim 140 MΩ la 1000 V c.c., un curent de conducție (scurgere) de maxim 0,6 mA la o tensiune de încercare în curent alternativ (c.a.) de 1000 V c.a. și tangenta unghiului de pierderi dielectrice (tg δ) de maxim 0,32 la 1 kHz și 0,19 la 10 kHz.

Procedeul conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea unor varistoare pe bază de ZnO aditivate cu un număr redus de oxizi metalici, cu microstructură omogenă și caracteristici funcționale performante;
- asigură reproductibilitatea caracteristicilor chimice, fizico-mecanice, electrice și dielectrice ale varistoarelor pe bază de ZnO;
- este facil, deoarece folosește echipamente clasice de sinteză și procesare destinate chimiei anorganice și metalurgiei pulberilor;
- este eficient și aplicabil la scară industrială, pentru compozițiile chimice preconizate ale varistoarelor pe bază de ZnO.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

### Exemplul 1

Pentru obținerea unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc cu microstructura omogenă, se pornește de la loturi de câte 0,5 kg de amestecuri de pulberi ultrafine cu compoziția chimică (% molare) de 97,5 % ZnO, 1 % SnO<sub>2</sub>, 0,5 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și 0,5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, realizate din pulberi pure ultrafine de ZnO cu diametrul maxim de 5 μm și pulberi pure de MeO (SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) cu diametrul maxim de 32 μm, care se dispersează într-un litru de alcool etilic p.a. prin ultrasonare timp de 1 oră pentru obținerea unei suspensii care se omogenizează în continuare prin agitare energetică cu un agitator mecanic cu o turație de 700 rpm, timp de 2 ore, se centrifughează cu o turație de 8500 rpm, timp de 2 minute, se usucă într-o etuvă în aer la temperatura de 85°C, timp de 8 ore, se dezaglomerează și sitează, apoi se granulează cu o soluție de 4 % alcool polivinilic, reținându-se prin sitare fracțiunea granulometrică de 325-600 μm, se presează sub formă de disc cu diametrul de 20 mm și înălțimea de 12 mm, cu o presiune de 150 MPa, se sinterizează în aer la temperatura de 1250°C, cu paliere intermediare la temperaturile de 100°C, 600°C și 900°C și timp de menținere pe palierele intermediare de 0,5 ore și de 3 ore pe palierul final de sinterizare și o viteză de creștere a temperaturii între paliere de 5 °C/minut, se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care se supun unui tratament termic de recoacere la temperatura de 950°C, cu timp de menținere pe palier de 4 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 5 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, se sablează cu alică din oțel și se ultrasonează 2 minute în acetonă, la final rezultând varistoare disc cu un grad de compactizare de minim 96 %, o duritate Vickers de minim 192 HV, un modul de elasticitate de minim 121 GPa și o microstructură uniformă și fin dispersată, după care pe ambele fețe de contact ale varistoarelor disc se aplică un strat uniform de pastă de argint, apoi discurile acoperite se supun unui tratament termic la temperatura de 650°C, cu timp de menținere pe palier de 0,5 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 4 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care în urma testelor funcționale varistoarele disc prezintă o rezistență electrică măsurată în curent continuu (c.c.) de maxim 275 MΩ la 500 V c.c., respectiv de maxim 140 MΩ la 1000 V c.c., un curent de conducție (scurgere) de maxim 0,37 mA la o tensiune de încercare în curent alternativ (c.a.) de 1000 V c.a. și tangenta unghiului de pierderi dielectrice (tg δ) de maxim 0,27 la 1 kHz și maxim 0,17 la 10 kHz.



## Exemplul 2

Pentru obținerea unor varistoare pe bază de ZnO sub formă de disc cu microstructura omogenă, se pornește de la loturi de câte 1 kg de amestecuri de pulberi ultrafine cu compoziția chimică (% molare) de 97,5 % ZnO, 0,5 % SnO<sub>2</sub>, 0,5 % Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,5 % Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, 0,5 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și 0,5 % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, realizate din pulberi pure ultrafine de ZnO cu diametrul maxim de 5 μm și pulberi pure de MeO (SnO<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> și Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) cu diametrul maxim de 32 μm, care se dispersează în 2 litri de alcool etilic p.a. prin ultrasonare timp de 1,5 ore pentru obținerea unei suspensii care se omogenizează în continuare prin agitare energetică cu un agitator mecanic cu o turație de 600 rpm, timp de 3 ore, se centrifughează cu o turație de 8000 rpm, timp de 3 minute, se usucă într-o etuvă în aer la temperatura de 90°C, timp de 10 ore, se dezaglomerează și sitează, apoi se granulează cu o soluție de 4 % alcool polivinilic, reținându-se prin sitare fracțiunea granulometrică de 325-600 μm, se presează sub formă de disc cu diametrul de 30 mm și înălțimea de 15 mm, cu o presiune de 100 MPa, se sinterizează în aer la temperatura de 1200°C, cu paliere intermediare la temperaturile de 100°C, 600°C și 900°C și timp de menținere pe palierele intermediare de 0,5 ore și de 4 ore pe palierul final de sinterizare și o viteză de creștere a temperaturii între paliere de 4 °C/minut, se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care se supun unui tratament termic de recoacere la temperatura de 900°C, cu timp de menținere pe palier de 4 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 4 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, se sablează cu alicie din oțel și se ultrasonează 2 minute în acetonă, la final rezultând varistoare disc cu un grad de compactizare de minim 95 %, o duritate Vickers de minim 217 HV, un modul de elasticitate de minim 130 GPa și o microstructură uniformă și fin dispersată, după care pe ambele fețe circulare ale varistoarelor disc se aplică un strat uniform de pastă de argint, apoi discurile acoperite se supun unui tratament termic la temperatura de 650°C, cu timp de menținere pe palier de 0,5 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 4 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care în urma testelor funcționale varistoarele disc prezintă o rezistență electrică măsurată în curent continuu (c.c.) de maxim 230 MΩ la 500 V c.c., respectiv de maxim 110 MΩ la 1000 V c.c., un curent de conducție (scurgere) de maxim 0,58 mA la o tensiune de încercare în curent alternativ (c.a.) de 1000 V c.a. și tangenta unghiului de pierderi dielectrice (tg δ) de maxim 0,30 la 1 kHz și maxim 0,15 la 10 kHz.



**Bibliografie**

- [1]. M. Matsuoka, T. Masuyama, Y. Iida, Voltage dependent resistors in a surface barrier type, United States Patent 3689863, 05 Sept. 1972.
- [2]. M. Matsuura, N. Nishi, M. Matsuoka, T. Masuyama, Voltage-dependent resistor, United States Patent 3999159, 02 April 1975.
- [3]. H. P. Klein, A. Menth, Ceramic electrical resistor with nonlinear voltage characteristic, United States Patent 4127511, 28 Nov. 1978.
- [4]. P. Meng, X. Yang, J. Hu, J. He, Tailoring electrical properties of multiple dopant-based ZnO varistor by doping with yttrium, gallium, and indium, *Mater. Lett.*, 209 (Suppl. C) (2017), p. 413-416.
- [5]. S. Liu, Zinc oxide based varistor and fabrication method, United States Patent 9601244, 21 March 2017.
- [6]. P. Meng, S. Gu, J. Wang, J. Hu, J. He, Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium, *Ceram. Int.*, 44 (1) (2018), p. 1168-1171.
- [7]. R.F. Gunnewiek, C.P. Perdomo, I.C. Cancellieri, A.L. Cardoso, R.H. Kiminami, Microwave sintering of a nanostructured low-level additive ZnO-based varistor, *Ceram. Int.*, 46 (2020), p. 15044-15053.
- [8]. A. Igari, Z. Nakagawa, Varistor material and process for production therefor, United States Patent 5073302, 17 Dec. 1991.
- [9]. T.B. Wu, J.K. Tsai, ZnO varistor of low-temperature sintering ability, United States Patent 5973589, 26 Oct. 1999.
- [10]. J. Liang, X. Zhao, J. Sun, L. Ren, R. Liao, Yang L, Li W, Enhanced electrical properties of ZnO varistor ceramics by spark plasma sintering: Role of annealing, *Ceram. Int.*, 46 (2020), p. 15076 - 15083.
- [11]. A. Badev, S. Marinel, R. Heuguet, E. Savary, D. Agrawal, Sintering behavior and non-linear properties of ZnO varistors processed in microwave electric and magnetic fields at 2.45 GHz, *Acta Materialia*, 61(20) (2013), p. 7849-7858.

## Revendicare

Procedeu de obținere a varistoarelor pe bază de oxid de zinc (ZnO) sub formă de disc, cu microstructura omogenă, prin consolidarea unor amestecuri de pulberi microcristaline de ZnO (component majoritar) aditivate cu oxizi metalici (MeO) de staniu ( $\text{SnO}_2$ ), oxid de stibiu ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), oxid de cobalt ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ), vanadiu ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) și crom ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), care se realizează prin amestecarea pe cale umedă a pulberilor componente și procesarea acestora prin tehnici de granulare, presare, sinterizare și recoacere, utilizate la echiparea unor descărcătoare de joasă, medie sau înaltă tensiune, **caracterizat prin aceea că**, în scopul realizării unei microstructuri optimizate în vederea creșterii performanțelor funcționale, pornește de la obținerea unor loturi de câte 0,5-1,5 kg de amestecuri de pulberi ultrafine și uniform dispersate cu compoziții chimice cuprinse în intervalul 96-97,5 % molare ZnO și minim patru MeO aleși din categoria  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  și  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  într-o cantitate de 0,5-1 % molare pentru fiecare MeO, realizate din pulberi pure ultrafine de ZnO cu diametrul maxim de 5  $\mu\text{m}$  și pulberi pure de MeO cu diametrul maxim de 32  $\mu\text{m}$ , care se dispersează în 1-3 litri de alcool etilic p.a. prin ultrasonare timp de 1-2 ore pentru obținerea unei suspensii care se omogenizează în continuare prin agitare energetică cu un agitator mecanic cu o turație de 500-700 rpm, timp de 2-4 ore, se centrifughează cu o turație de 8000-9000 rpm, timp de 1-5 minute, se usucă într-o etuvă în aer la temperatura de 80-90°C, timp de 8-12 ore, se dezaglomerează și sitează, apoi se granulează cu o soluție de 4 % alcool polivinilic, reținându-se prin sitare fracțiunea granulometrică de 325-600  $\mu\text{m}$ , se presează sub formă de disc cu diametrul de 20-40 mm și înălțimea de 10-20 mm, cu o presiune de 100-150 MPa, se sinterizează în aer la temperatura de 1200-1250°C, cu paliere intermediare la temperaturile de 100°C, 600°C și 900°C și timp de menținere pe palierele intermediare de 0,5-1 ore și de 2-4 ore pe palierul final de sinterizare și o viteză de creștere a temperaturii între paliere de 3-5 °C/minut, se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care se supun unui tratament termic de recoacere la temperatura de 900-950°C, cu timp de menținere pe palier de 4-8 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 3-5 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei și se sablează cu alică din oțel și se ultrasonează 1-2 minute în acetonă, la final rezultând varistoare disc cu un grad de compactizare de minim 95 %, o duritate Vickers de minim 142 HV, un modul de elasticitate de minim 110 GPa și o microstructură uniformă și fin dispersată, după care pe fețele circulare ale varistoarelor disc se aplică un strat uniform de pastă de argint, apoi discurile acoperite se supun unui tratament termic la temperatura de 600-650°C, cu timp de menținere pe palier de 0,5-1 ore și o viteză de creștere a temperaturii de 3-5 °C/minut, apoi se răcesc lent în cuptorul de tratament termic până la temperatura camerei, după care în urma testelor funcționale varistoarele disc prezintă o rezistență electrică măsurată în curent continuu (c.c.) de maxim 275 M $\Omega$  la 500 V c.c., respectiv de maxim 140 M $\Omega$  la 1000 V c.c., un curent de conducție (scurgere) de maxim 0,6 mA la o tensiune de încercare în curent alternativ (c.a.) de 1000 V c.a. și tangenta unghiului de pierderi dielectrice ( $\text{tg } \delta$ ) de maxim 0,32 la 1 kHz și 0,19 la 10 kHz.