



CO NAMASTE

Napredni nekovinski materiali s tehnologijami prihodnosti

RRP 2

Materiali, komponente in tehnologije za višji nivo prenapetostnih in elektromagnetnih zaščit

Slavko Bernik, Andrej Pirih, Aleš Štagoj,
Andrej Žnidaršič, Mojca Balon., Irena Ban, Paul McGuinness





Partnerji na projektu

- *inštituti:*
 - IJS
 - Nanotesla
- *univerze:*
 - Univerza v Mariboru
- *industrija:*
 - VARSI
 - Iskra Zaščite
 - Kolektor Magma

Raziskovalci v CO NAMASTE:

16

NAMASTE



TEMATIKE

➤Materiali, komponente in tehnologije za prenapetostne zaščite

IJS, VARSI, Iskra Zaščite

- ZnO varistorska keramika in varistorji
- plinski odvodniki (GDT) in naprave za prenapetostne zaščite

➤Elektromagnetna (EM) zaščita, EM absorberji in magnetni materiali

IJS, Nanotesla, UNI MB, Kolektor Magma

- visoko-permeabilna mehko-magnetna polnila in mikrovalovni absorberji
- trdo/mehko magnetni kompozitni materiali

NAMASTE



Aktivnosti

- razvoj izboljšanih in novih materialov,
- razvoj novih znanj in tehnologij,
- razvoj elementov in naprav za prenapetostne in EM zaščite.

Cilji

- ❖ Komponente in sistemi za zanesljivo in učinkovito zaščito naprav/sistemov, brez vpliva na njihovo delovanje.
- ❖ Miniaturizacija in višji nivo integracije zaščitnih elementov in sistemov z drugimi električnimi/elektronskimi komponentami in napravami.

NAMASTE



Naloge 2009 – 2013 **Plan 2010**

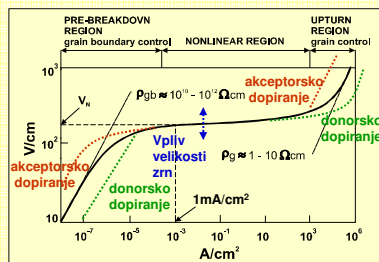
1) Materiali, komponente in tehnologije za prenapetostne zaščite (SP)

IJS, VARSI, Iskra Zaščite

a) ZnO varistorska keramika in varistorji (SP VAR)

- VAR1: razvoj nizko dopirane varistorske keramike,
- VAR 2: razvoj vseh tipov nizko dopiranih varistorjev,
- VAR 3: razvoj varistorjev za dc aplikacije,
- VAR 4: razvoj polimernih varistorjev,
- VAR 5: razvoj debeloplastnih varistorjev in varistorskih plasti.

NAMASTE



$$I = C * U^{\alpha}$$

I ... tok
U ... napetost
C ... konstanta
 α ... koeficient nelinearnosti (20 - 60)

NELINEARNOST

lastnost mej med zrni ZnO

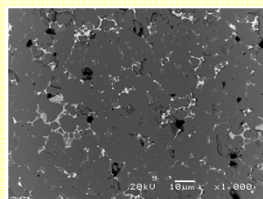
$$U_{GB} \sim 3.2 \text{ V/mejo}$$

$$U_B = U_{GB} * t/G$$

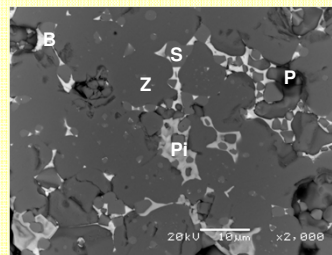
$$U_B = U_{GB} * N_{mej}$$

Kompleksna sestava

ZnO + varistorski dopanti (3-5mol% $\Rightarrow$ 7 - 10 wt.%) $\xrightarrow{1100^{\circ} - 1300^{\circ}C}$ (Bi₂O₃, Sb₂O₃, TiO₂, Co₃O₄, Mn₃O₄, NiO, Cr₂O₃, ...)



Z: ZnO
B: Bi₂O₃ faza
S: Zn₇Sb₂O₁₂ spinelna faza
Pi: Bi₃Zn₂Sb₃O₁₄ piroklorna faza
P: pora



NAMASTE



Nizko dopirana varistorska keramika

Prahovi: ZnO , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , Co_3O_4 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 , NiO

Sestave:

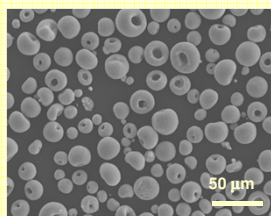
- ZnO + varistorski dopanti: 1 – 1,5 mol.% (= 2,5 – 4,5 ut.%)
- različna količina Bi_2O_3 : 0,1 – 0,4 mol.%
- različno razmerje $\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$: 2,5 – 0,03

Stabilne vodne suspenzije varistorskih zmesi oksidov
(40% suhe snovi)

Granulat izdelan z laboratorijskim razpršilnim sušilnikom

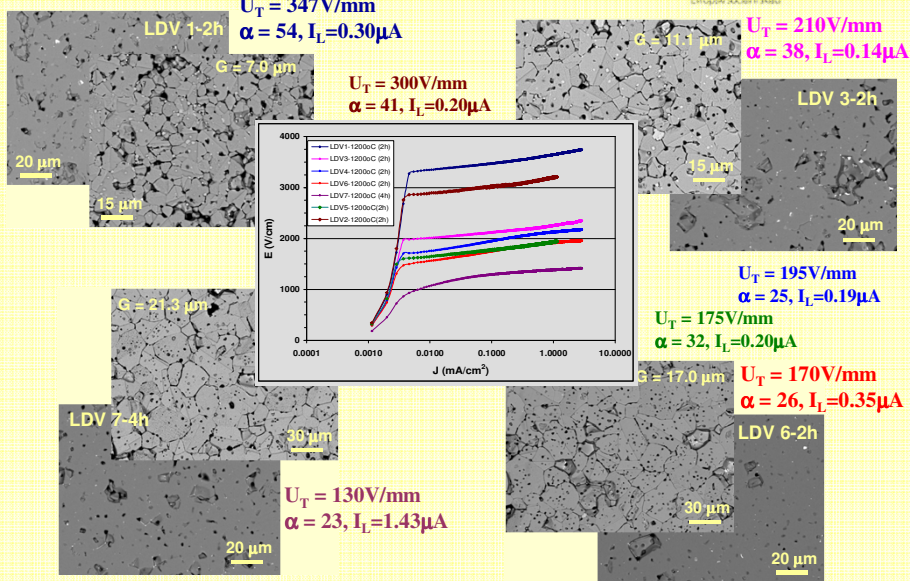
Vzorci: stiskanje 150 MPa,
disk $\Phi = 10 \text{ mm}$, $h = 1,5 \text{ mm}$

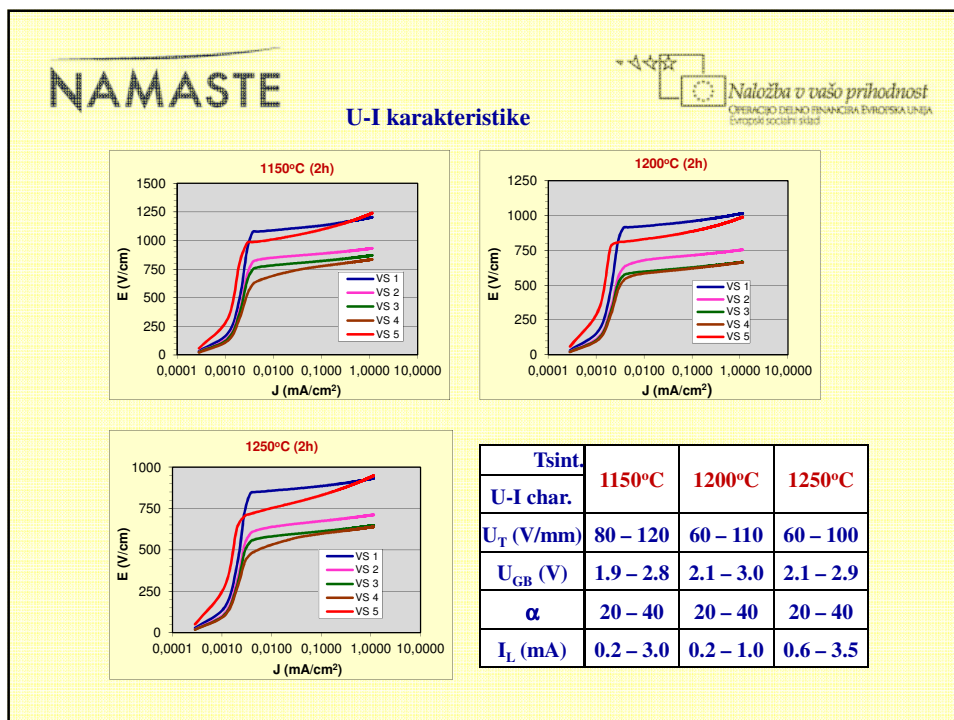
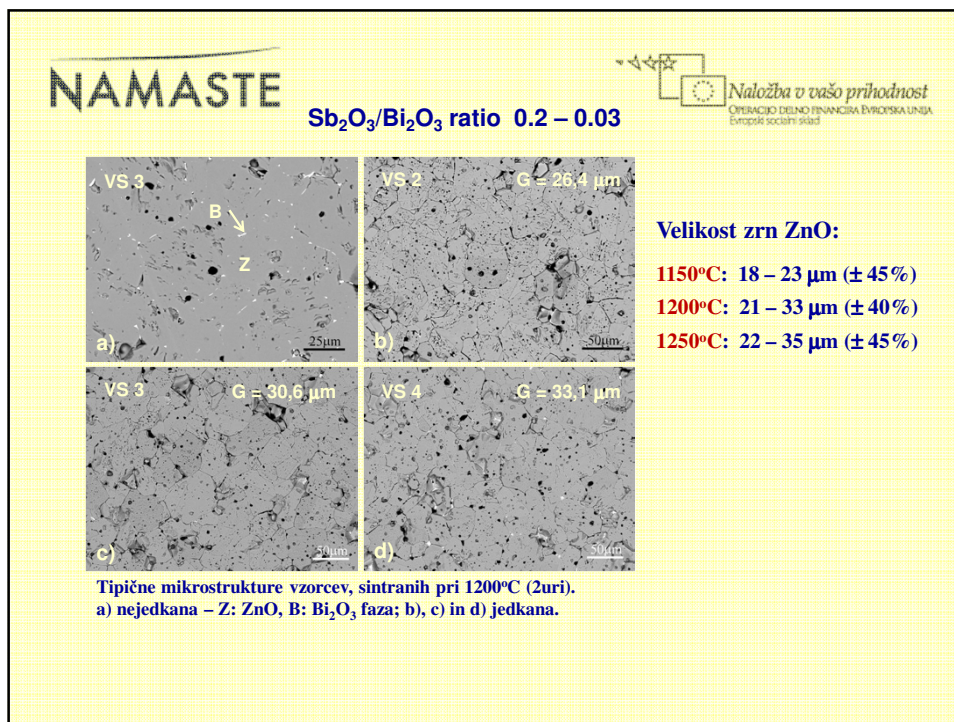
Sintranje: 1200°C (2 uri)

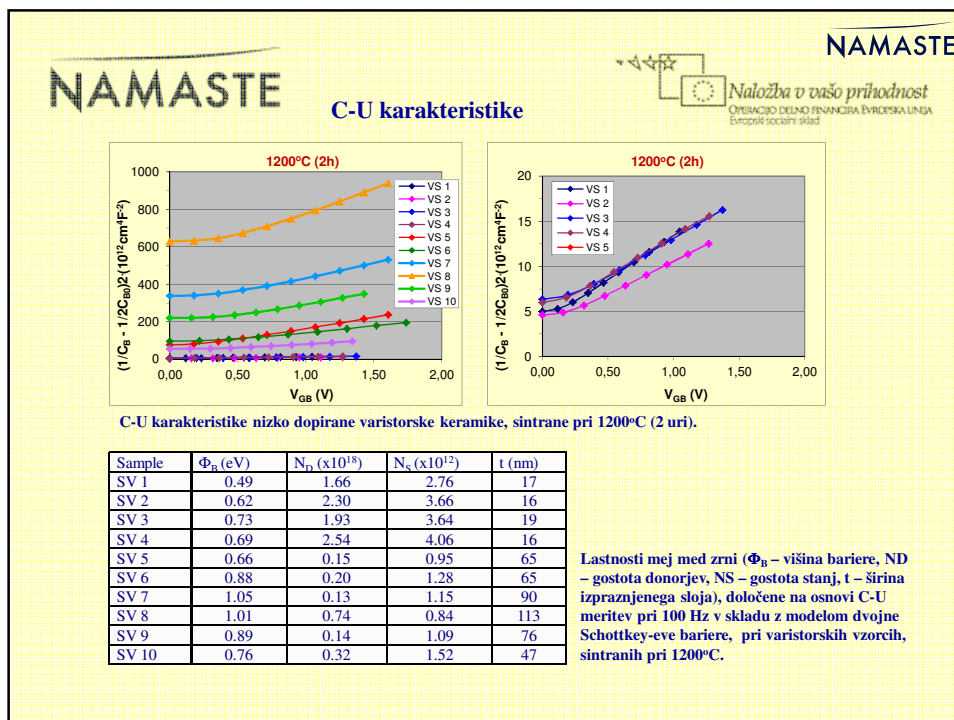


NAMASTE

$\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3$ ratio 2,5 – 0,1







NAMASTE

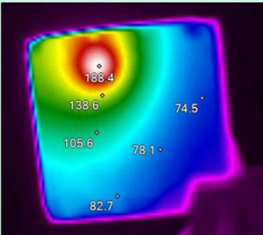
Naložba v vašo prihodnost
OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA
Evropski socialni sklad

Razvoj varistorjev

- Karakterizacija napetostno-tokovnih karakteristik varistorjev z možnostjo SPC analize
- Raziskave homogenosti ZnO varistorjev pod vplivom električnih obremenitev z IR kamero
- Študije novih varistorjskih materialov pod vplivom povišane temperature in vlage
- Pričetek raziskav vzdržljivosti varistorjev pod vplivom enosmernih napetosti in superponiranih tokovnih udarov
- Simulacije udarov strel v fotovoltaičnih sistemih

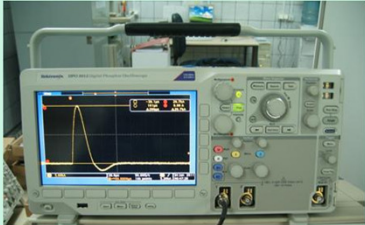
NAMASTE



No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
1.	Termovizijska kamera Fluke TI40-20/7,5  	5.226,72€
	• Študije termičnih lastnosti ZnO keramike	

NAMASTE



No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
2.	Osciloskop Tektronix DPO3012 s pripadajočo opremo ➤ VN sonda P5100VN, tokovne klešče A622 	7.757,68€
	• Meritve udarnih tokovnih impulzov, izračun nabojev Q in specifične energije, vsebovane v teh udarnih tokovih	

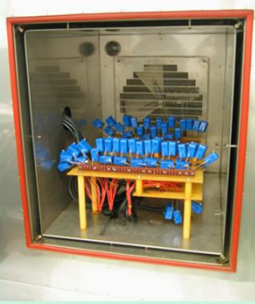
NAMASTE

Naložba v vašo prihodnost
OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA
Evropski socialni sklad

No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
3.	Merilni sistem za meritve parametrov varistorjev do 2,2kV 	29.904,00€

NAMASTE

Naložba v vašo prihodnost
OPERACIJO DELNO FINANCIRA EVROPSKA UNIJA
Evropski socialni sklad

No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
4.	Preizkusna komora: T= -40°C do +180°C; R.H. → 10% do 98%  Študije vpliva klimatskih pogojev na parametre novih razvitih materialov	7.800,00€

NAMASTE



No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
5.	Vlagomer  • Meritve vlažnosti ZnO granulata z dopanti	4.189,80 €

NAMASTE



No.	VRSTA OPREME	VREDNOST Z DDV
6.	Napajalnik AC/DC (1000/1500V, 5A) z ločilnim filtrom in s fazno sinhronizacijo tokovnih udarov na sinusno napetost  • raziskave vzdržljivosti varistorjev na tokovne udare pri superponirani AC/DC napetosti do 1500V/5A	9.220,80€
SKUPAJ v I. 2010		64.099,00€

NAMASTE



Mikrovalovna radiacijska peč Carbolite tip MRF 16/22

- ca 48.000 €

- maksimalna temperatura 1600°C,
- volumen komore: 22 l,
- maksimalna priključna moč: 12kW;
- radiacijsko gretje: 9kW,
- mikrovalovno gretje: 1,8kW,
- 20 segmentnih programskih PID kontrolerjev.



Instrumenta za natančne tokovne in napetostne meritve in I-U karakterizacijo materialov (nanomaterialov) pri zelo nizkih napetostih in tokovih: 8.785,20€

- **Keithley 2182A Nanovoltmeter**: dvokanalni inštrument za stabilne meritve napetosti z nizkim šumom v področju od nV do μ V in karakterizacijo materialov z nizko upornostjo.
- **Keithley 6221 DC/AC tokovni generator**: vir DC toka od 100fA do 100mA in AC toka od 4pA do 210mA za meritve električne prevodnosti, upornosti in pulznih I-U karakteristik



Keithley 2182A Nanovoltmeter



Keithley 6221 DC/AC tokovni generator

NAMASTE



Naloge 2009 – 2013 Plan 2010

1) Materiali, komponente in tehnologije za prenapetostne zaščite (SP)

Iskra Zaščite, VARSI, IJS

Plinski odvodniki (GDT) in naprave za prenapetostne zaščite (SP GDT)

- GDT1: miniaturizacija naprav za SPD,
- GDT 2: razvoj samougasilnih GDT,
- GDT 3: razvoj kombinacij MOV in GDT (GDT3).

NAMASTE



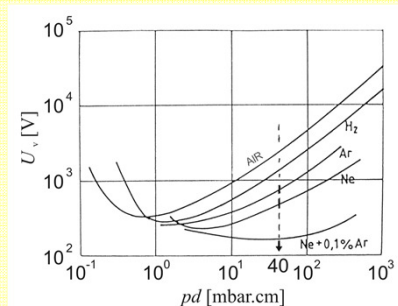
Testiranje različnih plinov

Preizkušali smo:

- različne pline: Ar, Ne, H₂, N₂, He
 - s tem se spreminjajo vžigne napetosti in zmožnost samougasnosti
 - za naš primer (statična vžigna napetost 600 V) se najprimernejša izkažeta Ar in Ne
- različne kombinacije plinov (predvsem Ar, Ne in H₂)
 - najbolj zanimivo se izkaže dodajanje H₂ žlahtnemu plinu

$$U_{\text{Paschen}} = \frac{apd}{\ln(pd) + b}$$

Paschen-ove krivulje, ki določajo statično prenapetost obloka ("spark over-voltage").



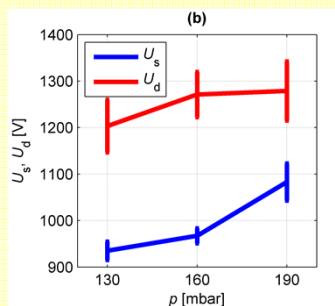
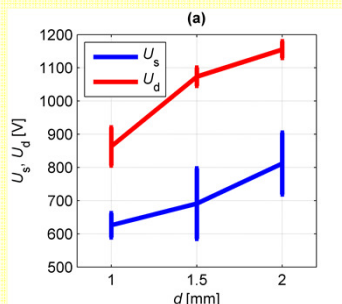
NAMASTE



Vpliv razmika in pritiska na prenapetost obloka

Iz Paschen-ovih krivulj in eksperimentov smo ugotovili, da je prenapetost obloka skoraj linearno odvisna od:

- razmika med elektrodama d ,
- pritiska p .



NAMASTE

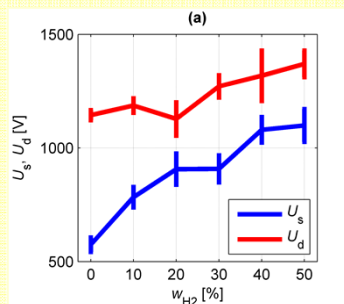


Vpliv plinske mešanice

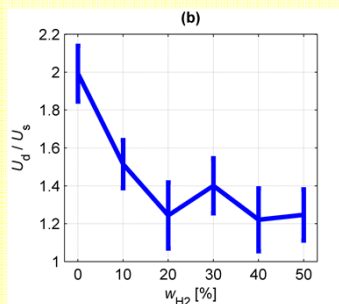
Iz Paschen-ove enačbe lahko ugotovimo, da je prenapetost obloka odvisna tudi od konstant a and b , ki sta predvsem odvisni od sestave plina:

- sta močno **nelinearni** (zelo težko ju je napovedati)
- običajno se določita **eksperimentalno**.

$$U_{\text{Paschen}} = \frac{apd}{\ln(pd) + b}$$



Prenapetost obloka vs. delež H_2 v plinski mešanici.



Razmerje med U_s in U_d

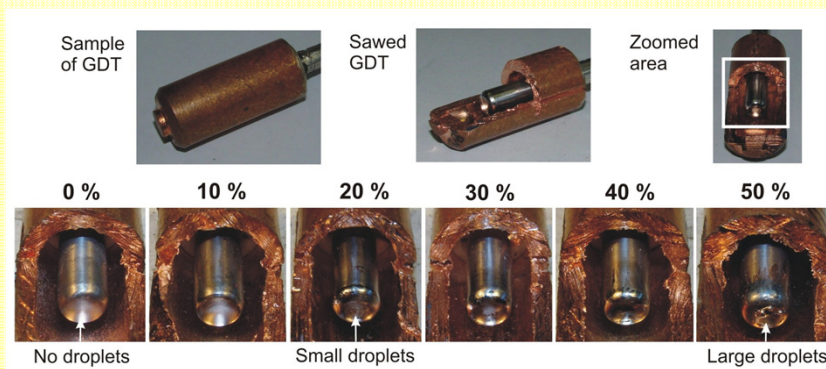
Sestava plina vpliva tudi na odzivni čas GDT.

NAMASTE



Vpliv sestave plina na termične poškodbe GDT

- Sestava plina močno vpliva na termične poškodbe.



Poškodbe v odvisnostim od deleža H_2 v plinski mešanici.

NAMASTE



Rezultati 2010

Prenapetostne zaščite

- R1: Nove formulacije nizko dopirane varistorske keramike z visoko V_T (V/mm). ✓
- R2: Nove formulacije nizko dopirane varistorske keramike s srednjo V_T (V/mm). ✓
- R3: Nove formulacije nizko dopirane varistorske keramike z nizko V_T (V/mm). ✓
- R4: Nove formulacije nizko dopirane varistorske keramike z zelo nizkim tokom puščanja. ✓
- R5: Vzorci srednje-napetostnih varistorjev na osnovi nizko dopirane varistorske keramike. ✓
- R6: Vzorci GDT z različnimi polnilnimi plini (Ar, Ne, He, H₂, N₂,...). ✓
- R7: Vzorci GDT z različnimi kombinacijami polnilnih plinov in tlakov pod 1 bar. ✓

Objave:

- Znanstveni članki: 2
- Objavljen znanstveni prispevek na konferenci: 3
- Objavljen povzetek znanstvenega prispevka na konferenci: 8

NAMASTE



Naloge 2009 – 2013 (2010) Plan 2011

1) Materiali, komponente in tehnologije za prenapetostne zaščite (SP)

IJS, VARS, Iskra Zaščite

a) ZnO varistorska keramika in varistorji (SP VAR)

- VAR1: razvoj nizko dopirane varistorske keramike,
- VAR 2: razvoj vseh tipov nizko dopiranih varistorjev,
- VAR 3: razvoj varistorjev za dc aplikacije,
 - Raziskave ZnO varistorskih struktur pod vplivom enosmernih napetosti.
 - Raziskave ZnO varistorskih struktur pod vplivom interakcije enosmerne napetosti in simuliranih udarov strele.
 - Raziskave in uvedba novih tehnoloških postopkov za varistorske strukture v DC aplikacijah.
 - Študije novih varistorskih materialov pod hkratnim vplivom enosmerne napetosti, povišane temperature in vlage.
- VAR 4: razvoj polimernih varistorjev,
- VAR 5: razvoj debeloplastnih varistorjev in varistorskih plasti.

b) Plinski odvodniki (GDT) in naprave za prenapetostne zaščite (SP GDT)

- GDT1: miniaturizacija naprav za SPD,
 - Testiranje novih visokotemperaturnih materialov
- GDT 2: razvoj samougasilnih GDT,
 - Večcelični plinski odvodnik z keramičnim ohišjem z več elektrodami med glavnimi elektrodami priključenima med L-N.
 - Večcelični plinski odvodnik s kovinskim ohišjem z več elektrodami v radialni smeri.
- GDT 3: razvoj kombinacij MOV in GDT (GDT3).

Investicije v OPREMO: ca. 136.000 €

- Tokovno-udarni generator: oblika impulza 8/20, amplituda 100kA,
- Atritor s pripadajočo opremo.

NAMASTE



Naloge 2009 – 2013 (2010)

Elektromagnetna (EM) zaščita, EM absorberji in magnetni materiali (EM)

IJS, Nanotesla, UNI MB, Kolektor Magma

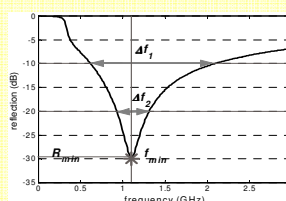
- EM 1: razvoj visoko-permeabilnih mehko-magnetnih keramičnih polnil,
- EM 2: razvoj in postavitev merilnih sistemov za "near-field", "far field" in RFID aplikacije,
- EM 3: razvoj večplastnih absorberjev za mikrovalovne aplikacije,
- EM 4: razvoj mehko-magnetnih kompozitnih materialov v obliki traku,
- EM 5: razvoj trdo/mehko magnetnih kompozitnih materialov,
- EM 6: kompozitni magnetokaloriki v obliki diska.

NAMASTE



Realizacija ciljev 2010 (EM1, EM2)

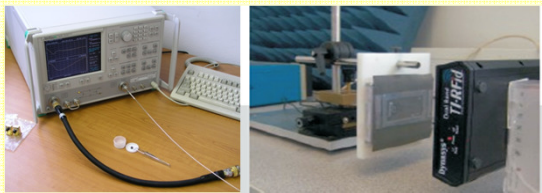
- ❖ Razvoj visokopermeabilnih mehko magnetnih keramičnih polnil.
- ❖ Optimiranje postopka sinteze anorganskih heksaferitnih in spinelnih magnetnih materialov na nivoju laboratorija (osnovne surovine, postopek homogenizacije, režimi visoko temperaturnega sintranja na zraku in zaščiteni atmosferi, postopek mletja in sušenja, metode karakterizacije magnetnih keramičnih prahov po posameznih fazah sinteze (XRD, BET, granulometer) ter metode karakterizacije elektromagnetnih lastnosti (permeabilnost, magnetne izgube).
- ❖ Izvedena je bila analiza in identifikacija relevantnih parametrov magnetnega polnila in kompozita za različne aplikacije v odvisnosti od frekvenčnega območja.
- ❖ Razvoj in postavitev sistemov za karakterizacijo magnetnih kompozitnih materialov in RFID aplikacij.
- ❖ Izvedba in prilagoditev merilnega sistema za izvajanje karakterizacije kompleksne permeabilnosti in dielektričnosti magnetnih materialov (permeabilnost in dielektričnost) v frekvenčnem območju od 40 MHz do 10 GHz ter RFID aplikacij



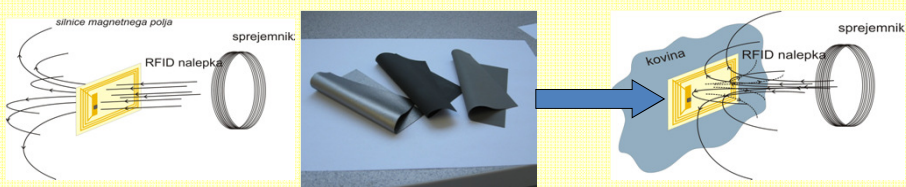
NAMASTE



Merilni sistem za karakterizacijo materialov za RFID aplikacije



Izdelava prototipov magnetnih kompozitnih materialov za RFID aplikacije



NAMASTE

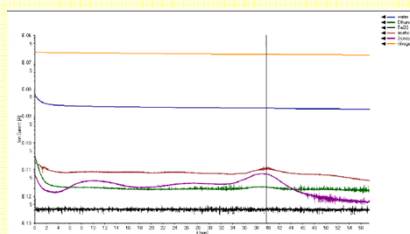


Nova oprema

Izvedena je bila nabava, postavitve ter verifikacija

➤ **merilnega sistema za termično analizo z masnim spektrometrom (TGA/DTA/EGA)**
(proizvajalec Mettler Toledo) – 138.327,79 EUR.

➤ šolanje 2 operaterjev ter prve meritve magnetnih kompozitnih materialov.



NAMASTE

Anizotropni Sr kompozit (EM5)

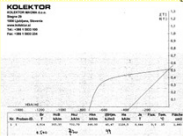




- Izdelan testni vzorec granulata
- Analiza magnetnih karakteristik brizganega testnega vzorca
- Izdelan vzorec testne količine materiala z uporabo ekstruzijske tehnologije
- Literaturna študija stanja tehnike na področju injekcijskega stiskanja magnetnih kompozitov

Magnetne karakteristike: stanje tehnike

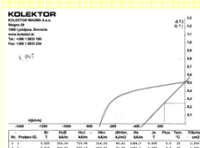
Karakteristika	Oznaka	Enota	Tipično
Remanenca	B_R	mT	520
Koercitivnost	H_c	kA/m	350
Intrinsična koercitivnost	H_{ci}	kA/m	> 720
Energijski produkt	$(BH)_{max}$	kJ/m ³	43



Magnetne karakteristike brizganega testnega vzorca.



Morfolologija granulata



Analiza konkurenčnega vzorca izotropnega brizganja

➤ Določitev kemijske sestave konkurenčnih vzorcev (Tabela 2).

Element	Nominalno (ut.%)
Nd	26-34
Dy	0-5
Co	0-5
Nb	0-2
B	0-1
Fe	ostalo

Analiza kemijske sestave konkurenčnega vzorca

NAMASTE

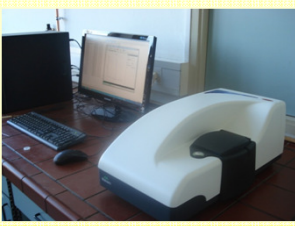
Razvoj magnetnih nanodelcev (EM1)

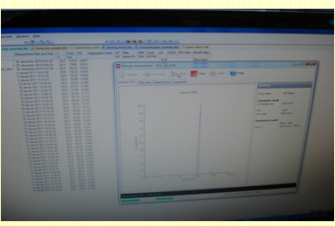


- Preiskovali smo mehanizem geneze superparamagnetnih delcev barijevega heksaferita med hidrotermalno sintezo.
- Proučevali smo stabilizacijo maghemita z dekstranom oz. 10-undekeñojsko kislino za pripravo stabilnih magnetnih tekočin.
- Proučevali smo sintezne postopke za pridobivanje Cu-Ni nanodelcev, natančneje preučili mehanokemijsko sintezo in vzorce analizirali z RTG, TGA, TEM, VSM in DLS analizo.

Oprema Malvern **ZetaSizer Nano ZEN3600** – 64.482 €

- lasersko merjenje Zeta potenciala in velikosti koloidnih delcev





Rezultati meritev-velikost micel v mikroemulziji.

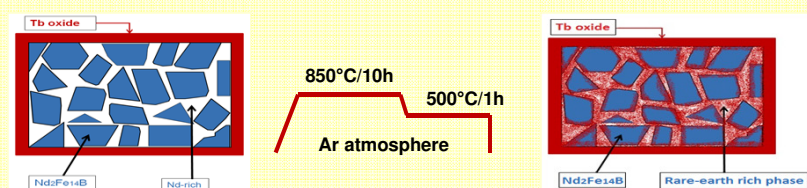
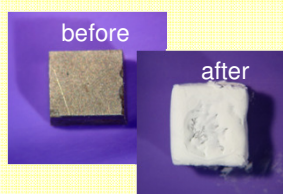
NAMASTE



Trdomagnetni materiali (EM 5)

Pomakanje komercialnih magnetov v:

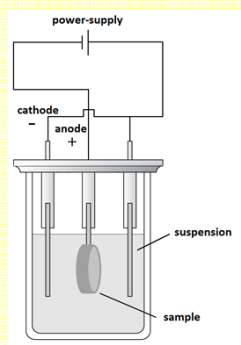
Tb-oksidi
Dy-fluorid
Nd-fluorid
Nd-oksidi



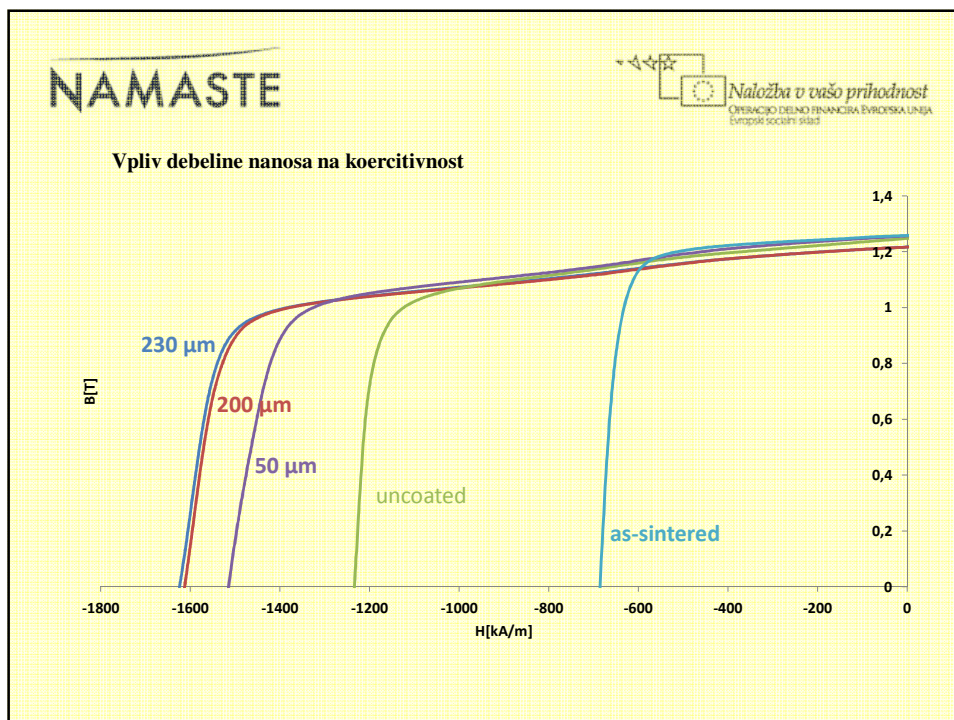
NAMASTE



Elektroforetski nanos EPD



- Nizka cena
- Kratek čas depozicije
- Kontrola debeline nanosa
- Enakomerna porazdelitev delcev



NAMASTE



Rezultati 2010

EM zaščite

- R8:** Keramični magnetni prahovi na osnovi heksaferita in spinela. ✓
- R9:** Različni postopki sinteze magnetnih delcev na osnovi heksaferita. ✓
- R10:** Poznavanje medsebojne odvisnosti parametrov sinteze in lastnosti magnetnih delcev. ✓
- R11:** Analiza in določitev odvisnosti med fizikalno-kemijskimi lastnostmi keramičnega magnetnega polnila in organske matrice. ✓
- R12:** Magnetni kompoziti za rotorske aplikacije. ✓
- R13:** Magnetni kompoziti za senzorske aplikacije. ✓

Objave:

- Znanstveni članki: 3
- Objavljen znanstveni prispevek na konferenci: 2
- Objavljen povzetek znanstvenega prispevka na konferenci: 7

NAMASTE



Naloge 2009 – 2013 (2010) Plan 2011

Elektromagnetna (EM) zaščita, EM absorberji in magnetni materiali (EM)

IJS, Nanotesla, UNI MB, Kolektor Magma

➤EM 1: razvoj visoko-permeabilnih mehko-magnetnih polnil.

- Razvoj magnetnih keramičnih polnil za aplikacije v frekvenčnem območju do 20 GHz.
- Zaključiti raziskave sinteze nanodelcev barijevega heksaferita z načrtovano monodisperzno velikostjo zrn.
- Vpeljava postopka za sintezo poljubno velikih monodisperznih delcev Ba-heksaferita (pogrobitvev hidrotermalno sintetiziranih delcev z uporabo talin anorganskih soli s tališči pod 800°C.)
- Razširitev teh raziskav še na drugi tehnično pomemben material, na sintezo nanodelcev Sr-heksaferita.
- Razvoj novih metod za sintezo nanodelcev s specifičnimi lastnostmi (sinteze z reverznimi micelami, mehanokemijsko metodo in metodo s poliolii).

➤EM 2: razvoj in postavitev merilnih sistemov

- Razvoj, postavitev in verifikacija merilnih sistemov za near-field in far-field aplikacije v frekvenčnem območju do 20 GHz.

➤EM 3: razvoj večplastnih absorberjev za mikrovalovne aplikacije

- Razvoj magnetnih keramičnih polnil za aplikacije v frekvenčnem območju do 20 GHz
- Razvoj, postavitev in verifikacija merilnih sistemov za near-field in far-field aplikacije v frekvenčnem območju do 20 GHz
- Izdelava prototipov kompozitnih magnetnih materialov za frekvenčno območje do 20 GHz
- Razvoj premaznih sistemov za zaščito objektov v bližini baznih postaj mobilne telefonije
- Prijava patenta

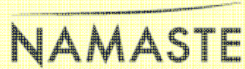
➤EM 4: razvoj mehko-magnetnih kompozitnih materialov v obliki traku

➤EM 5: razvoj trdo/mehko magnetnih kompozitnih materialov

- Razvoj magnetnih kompozitov za rotorske aplikacije in vzorci rotorjev.
- Razvoj kompozitov z ustreznimi mehanskimi lastnostmi, obdelovalnostjo in možnostjo recikliranja in razvoj magnetnih kompozitov za senzorske aplikacije.
- Razvoj trdo/mehkih magnetnih kompozitov za motorske aplikacije.
- Razvoj trdo/mehkih magnetnih kompozitov za motorske aplikacije (prototipi izdelkov).

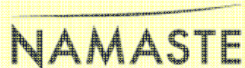
➤EM 6: kompozitni magnetokaloriki v obliki diska

Oprema: Sistem VSM – 98.000 €




Objave 2010

- Znanstveni članki: **5**
- Objavljen znanstveni prispevek na konferenci: **5**
- Objavljen povzetek znanstvenega prispevka na konferenci: **15**




Kazalniki 2009 – 2013

Rezultati (nove sestave, vzorci materialov, postopki priprave, vzorci komponent in naprav, procesni parametri): **52 (13)**

Znanstveni članki: **20 (5)**

Prispevki na konferencah: **20 (referati 5, povzetki 15)**

Patenti: **9 (0)**

Doktorati: **8 (0)**