

293916



申請日期	84 年 9 月 27 日
案 號	84110090
類 別	H01C 7/12

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

293916

發 明 專 利 說 明 書

新 型

一、發明 名稱	中 文	電壓非線性電阻體及其製造方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(1) 山田誠一 (2) 田中滋 (3) 庄司守孝
	國 籍	(1) 日本 (2) 日本 (3) 日本
	住、居所	(1) 日本國茨城縣多賀郡十王町友部三二四五-二 (2) 日本國茨城縣日立市鹿島町二-一九-一一 (3) 日本國茨城縣日立市金沢町七-四-一一
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 日立製作所股份有限公司 株式会社日立製作所
	國 籍	(1) 日本
	住、居所 (事務所)	(1) 日本國東京都千代田區神田駿河台四丁目六番地
	代 表 人 姓 名	(1) 金井務

裝

訂

線

203916

申請日期	84 年 9 月 27 日
案 號	84110090
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明人 創作	姓 名	(4) 元脇成久 (5) 高橋研 (6) 白川晉吾
	國 籍	(4) 日本 (5) 日本 (6) 日本 (4) 日本國茨城縣日立市國分町三-八-一八
	住、居所	(5) 日本國茨城縣那珂郡東海村石神内宿二四六八-一六 (6) 日本國茨城縣日立市金沢町六-八-六
三、申請人	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

293916

申請日期	84 年 9 月 27 日
案 號	84110090
類 別	

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	(7) 前田邦裕
	國 籍	(7) 日本 (7) 日本國茨城縣日立市台原町二一四一六
三、申請人	住、居所	
	姓 名 (名稱)	
	國 籍	
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝 訂 線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利, 申請日期: 1994年10月28日 案號: 6-264847

, 有 無主張優先權
無主張優先權

有關微生物已寄存於：, 寄存日期：, 寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

本發明係有關以主要用於送變電系統等的電力領域，以 ZnO 爲主成份的電壓非線性電阻體及其製造方法。

以 ZnO 爲主成分的電壓非線性電阻體(以下稱 ZnO 元件)具有電流電壓特性優異之非線性，廣被作爲送變電系統之避雷器用元件使用。此電壓非線性電阻體含有主成分之 ZnO 及主添加成分之 Bi 氧化物，添加少量的 Sb ， Mn ， Co ， Cr ， Si ， Ni ， Al ， B 等氧化物的副添加物，這些可藉由一般的陶瓷製造技術來合成。這裡所謂的陶瓷製造技術係指將原料粉末混合，預燒結，造粒，然後形成圓板狀，圓筒狀或甜甜圈狀等所定形狀後，經燒成，熱處理得燒結體後，形成電極的步驟。

對於以上述方法製得之電力用電壓非線性電阻體需要改善高非線性係數(α 值)，形成最適合的限制電壓(可變電阻電壓)，增加耐脈沖量，及荷電壽命特性等重要的特性。其中重要的是當外加雷電脈沖，開關派沖等的衝擊高電壓時， ZnO 元件的沿面電流短路(防止沿面跳火)。

對於上述要求，例如在 ZnO 元件的測面塗佈具有比該元件更高電阻之無機物的高電阻層，然後烘烤成形，抑制流向 ZnO 元件的沿面的電流的方法。這些無機物高電阻層，例如代表性有如特公昭 54-25710 號，特公昭 58-27643 號中揭示硼矽酸鋅系的玻璃，或氧化鋁矽酸系的玻璃爲人所知。

防止 ZnO 元件的沿面跳火確保避雷器裝置安定，使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(2)

送變電系統本身具信賴性，安全性。在產業上佔有重要的技術地位。

從防止沿面跳火的觀點來看，使用以往技術之電壓非線性電阻體有以下的缺點。例如設置硼矽酸鋅系的玻璃時， ZnO 元件的非線性係數降低。又因玻璃的耐酸性差，如避雷器將 ZnO 元件封入氮氣中使用時，玻璃會被電暈放電所產生的硝酸氣體等侵蝕，使沿面耐量降低。又為解決這些缺點而使用上述揭示的氧化鋁矽酸系的玻璃時，本發明人等依所揭示的化學組成，成分比進行實驗時發現 ZnO 元件與玻璃的潤濕性不良，製造過程中或作為避雷器使用時，以元件與玻璃層界面為主發生微小龜裂，結果造成玻璃層的剝離，沿面耐量降低。

防止 ZnO 元件的沿面跳火，確保避雷器裝置的安定性，信賴性時，需要優異之側面高電阻層及形成該電阻層的製造步驟。本發明之目的係提供有關避雷器等的放電耐量，防止 ZnO 元件之沿面跳火的電壓非線性電阻體等及其製造方法。

以作為防止 ZnO 元件之沿面跳火為目的之側面高電阻層的重要的要件需考慮以下三點，

- (1) 與 ZnO 元件的粘附性優。
- (2) 材料內不均勻的電阻分佈等要少。
- (3) 設置側面高電阻層時的熱處理步驟不能損傷 ZnO 元件的特性。

本發明人等由上述觀點，考慮熱膨脹特性，耐氧化性

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (3)

等結果，針對於作為側面高電阻層的結晶化玻璃進行研究。而且也檢討與 ZnO 元件的粘附性，結果將 ZnO 與鹼土金屬同時加入玻璃內時，發現與 ZnO 元件的濕潤性增加，而且界面上形成反應層。更詳細檢討玻璃的成分時，發現由主成分 ZnO ， Al_2O_3 ， SiO_2 ， ZrO_2 ， BaO ， CaO 所構成之結晶化玻璃適合作為側面高電阻層。本發明人以這些為主，再檢討熱處理條件等遂完成本發明。

本發明係具有以 Al_2O_3 ， SiO_2 ， ZnO ， BaO ， ZrO_2 ， CaO 為必須成分之結晶化玻璃作為側面高電阻層的電壓非線性電阻體 (ZnO 元件)。

各成分的組成範圍換算成氧化物時， ZnO 為 10 ~ 20 重量%， Al_2O_3 為 10 ~ 30 重量%， SiO_2 為 20 ~ 40 重量%， BaO 為 20 ~ 30 重量%， ZrO_2 為 1.5 ~ 5 重量%， CaO 為 0.5 ~ 1.0 重量%。

此玻璃中含有的 Al_2O_3 為填充料較理想。

製造 ZnO 元件，係藉由一般的陶瓷製造技術燒結，然後將燒結體冷卻至 300 °C 以下，使玻璃粉末形成膏狀塗佈於該燒結體側面的步驟，及該燒結體於大氣中昇溫至 800 ~ 950 °C，保持 1 小時，然後降溫的步驟所構成的製造方法。

如前述，作為 ZnO 元件之側面高電阻層，基本上，不能損害 ZnO 元件本身的非線性，且為耐酸性優之結晶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明(4)

化玻璃。結晶化玻璃之主成分為 ZnO ， BaO ， SiO_2 ， Al_2O_3 ， ZrO_2 ， CaO ，因玻璃中的 ZnO 及 BaO 增加 ZnO 元件與玻璃的濕潤性改良粘附性。僅添加 ZnO 及添加不含 BaO 之鹼土金屬氧化物也未見改善的效果。藉由同時添加 ZnO 及 BaO 容易與 ZnO 元件形成反應層，改善粘附性。 CaO 隨著反應層形成藉由 BaO ， SiO_2 ， Al_2O_3 ， ZrO_2 與 ZnO 元件進行深層反應，因此，具有減少高電阻層之玻璃反應層與 ZnO 元件間之電阻分佈的較差的效果。

結果發現無界面龜裂或電場集中於空隙內，減少 ZnO 元件內不均勻的電阻分佈，降低沿面跳火。

本發明之側面高電阻層利用的玻璃經實施熱處理成為結晶化玻璃。理想的玻璃組成為 ZnO ：10～20 重量%， Al_2O_3 ：10～30 重量%， SiO_2 ：20～40 重量%， BaO ：20～30 重量%， ZrO_2 ：1.5～5.0 重量%， CaO ：0.5～1.0 重量%。

SiO_2 超過 40 重量% 時玻璃軟化點，或作業溫度變得太高，玻璃燒結溫度比 ZnO 元件的燒結溫度更高，故不理想。相反的， SiO_2 低於 20 重量%，或 Al_2O_3 超過 30 重量% 時玻璃層內產生多處龜裂，無法作為高電阻層。又， Al_2O_3 低於 10 重量% 時玻璃的軟化溫度升高，故不理想。 ZnO 低於 10 重量% 時與 ZnO 元件的熱膨脹係數不合 (ZnO 元件：50～70

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (5)

$\times 10^7 / ^\circ\text{C}$)，在製造過程中有剝離的問題。相反地， ZnO 超過 20 重量%時玻璃的耐酸性，玻璃的烘烤溫度降低，故不理想。 BaO 低於 20 重量%時無改善與 ZnO 元件的潤濕性的效果，超過 30 重量%時熱處理過程中產生不均勻的化學反應，玻璃反應層內形成不均勻的電阻分佈，故不理想。 ZrO_2 低於 1.5 重量%或超過 5 重量%時，熱膨脹係數與 ZnO 元件不合，故不理想。 CaO 低於 0.5 重量%或超過 1.0 重量%時，玻璃層與 ZnO 元件間形成不均勻電阻分佈，故不理想。

本發明之玻璃組成中可含有雜質 SrO ， MgO ， CoO ， B_2O_3 ， Fe_2O_3 ， CuO ， Y_2O_3 ， MnO_2 ， Na_2O ， Li_2O 等。這些的含量太多時會造成玻璃特性變化，因此，這些的總量以低於 1 重量%為理想。

添加的 Al_2O_3 為填充料時可降至比通常使用氧化物粉末的軟化溫度更低的溫度及可強化玻璃，形成結晶性良好的玻璃，符合本發明之目的。

本發明之電壓非線性電阻體係於藉由一般之陶瓷製造技術合成之圓板狀，圓筒狀或甜甜圈狀之 ZnO 元件的側面上，再藉由噴塗法，浸漬法或機械複印法塗佈上述玻璃粉末中添加適當有機物形成的膏狀物，經乾燥後，在大氣中以 $800 \sim 950^\circ\text{C}$ 保持 1 小時以上，然後降溫製得。最後，在該燒結體上，下端面藉由溶射或燒結法形成 Al 電極。限定熱處理溫度的理由如下。

熱處理溫度在 800°C 以下時玻璃不會熔解。而超過

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(6)

950℃以上時ZnO元件易殘留熱變形，因玻璃反應層的變質及過度的結晶化使反應層界面及玻璃上產生微小龜裂。燒結玻璃的溫度以1小時以上為宜。少於1小時則反應不足，從粘附性的觀點來看不理想。此製造步驟中也適用如本發明人等揭示(特願平6-16080號)提高ZnO元件本身的特性的熱處理條件(進行二次以上的熱處理步驟)而不損本發明的效果。

又，ZnO元件與本發明之玻璃層的界面上可設置高電阻陶瓷層(例如Bi₂O₃，SiO₂，Sb₂O₃等的複合氧化物)，而不損本發明的效果。

[實施例]

(實施例1)

僅秤取所定量之各粉末，純度99.9%以上的
 ZnO：94.39mol%，Bi₂O₃：1.0mol
 %，Sb₂O₃：1.0mol%，MnCO₃：0.5
 mol%，CO₂O₃：1.0mol%，Cr₂O₃：
 1.0mol%，NiO：1.0mol%，B₂O₃：
 0.1mol%，Al(NO₃)₃：0.01mol%的
 出發原料，以造粒機混合不含ZnO之其他的添加物，經
 乾燥後，在空氣中以850℃保持2小時進行非正式燒結
 ，然後粉碎該燒結物製作複合氧化物，所定量之複合氧化
 物與ZnO粉末中添加適量之聚乙烯醇水溶液，再以球磨

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

頁

五、發明說明(7)

機混合製成造粒粉。

將造粒粉加壓成形後，在空氣中以 1190°C 燒結約 4 小時。此時的昇溫·降溫速度約 $70^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 。燒結後之 ZnO 元件的形狀尺寸為 $\phi 50 \times 25 \text{ t}$ 。

另外，使玻璃（軟化點： 850°C ，組成：ZnO：15 重量%，BaO：27 重量%， Al_2O_3 填充料：25 重量%， SiO_2 ：29.2 重量%， ZrO_2 ：3 重量%，CaO：0.8 重量%）粉懸浮於乙基纖維素的卡必醇溶液中，形成膏狀，將此膏狀物以噴塗法塗佈於前述燒結體的側面上，塗膜厚度為 $100 \sim 200 \mu\text{m}$ ，然後予以乾燥。再經加熱至 850°C 保持 2 小時後，以降溫速度約 $75^{\circ}\text{C}/\text{H}$ 冷卻至室溫。以此所得之燒結體上。下端面上溶射 Al 形成電極，示製成之 ZnO 元件的模式斷面圖。

表 1 係表示製成之 ZnO 元件的非線性係數（ α 值）及耐脈沖量試驗結果。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明(8)

{ 表 1 }

	非線性 係數 (α)	耐脈沖量			
		40kA	60kA	80kA	100kA
本發明品	25~30	○	○	○	○
以往 (硼矽酸鋅 系玻璃)	5~10	○	×	×	×
以往 (氧化鋁矽 酸玻璃)	15~20	○	×	×	×

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

非線性係數 (α 值) 係於 ZnO 元件中通入 DC 10 μ A (I_1) 及 1 mA (I_2) 的電流時 ZnO 元件端子間的電壓：使用 V_1 及 V_2 ，由 (1) 式整理而得到的。

{ 數 1 }

$$\alpha = \frac{0.9 / (I_2 / I_1)}{1.0 / (V_2 / V_1)} \dots \dots (1)$$

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(9)

又，耐脈沖量係通入二次 $8 \times 20 \mu s$ 之脈沖電流（電流值為4種）時，檢討 ZnO 元件有否被破壞（沿面跳火）。同表中 0 表示正常，× 表示破壞。

本發明之 ZnO 元件的非線性係數比在側面上燒上硼矽酸鋅系玻璃（表中以往品 1）或氧化鋁矽酸系玻璃（以往品 2）的以往元件約大兩倍以上。耐脈沖量：以往元件在 40 kA 破壞，而本發明的元件在 100 kA 以內正常。

(實施例 2)

僅秤取所定量之各粉末，純度 99.9% 以上的 ZnO : 94.39 mol%，Bi₂O₃ : 1.0 mol%，Sb₂O₃ : 1.0 mol%，MnCO₃ : 0.5 mol%，CO₂O₃ : 1.0 mol%，Cr₂O₃ : 1.0 mol%，NiO : 1.0 mol%，B₂O₃ : 0.1 mol%，Al(NO₃)₃ : 0.01 mol% 的出發原料，以造粒機混合不含 ZnO 之其他的添加物，經乾燥後，在空氣中以 850℃ 保持 2 小時進行非正式燒結，然後粉碎該燒結物製作複合氧化物，以造粒機混合所定量之複合氧化物與 ZnO 製成造粒粉。將造粒粉加壓成形後，在空氣中以 1190℃ 燒結約 4 小時。燒結後的 ZnO 元件的形狀尺寸為 $\phi 50 \times 25 t$ 。

另外，使表 2 所示之 29 種玻璃粉（ZnO : 5, 10, 13, 14, 15, 17, 20 及 25 重量%，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (10)

S i O₂ : 1 5 , 2 0 , 2 6 . 2 , 2 7 . 7 , 2 8 ,
2 8 . 2 , 2 9 . 2 , 3 0 , 4 0 及 4 4 . 2 重 量 % ,
B a O : 1 5 , 2 0 , 2 3 , 2 4 . 2 , 2 4 . 5 , 2 5
, 2 5 . 9 , 2 6 , 2 6 . 2 , 2 6 . 5 , 2 6 . 6 ,
2 7 , 2 9 . 2 , 3 0 及 3 5 重 量 % , Z r O₂ : 1 . 0
, 1 . 5 , 3 , 4 , 5 , 5 . 5 重 量 % , A l₂O₃ 填 充 料
: 7 , 1 0 , 1 5 , 2 2 , 2 3 , 2 5 , 2 8 及 3 0 重 量
% , C a O : 0 . 4 , 0 . 5 , 0 . 8 , 1 . 0 及 1 . 1
重 量 % 所 構 成 的 各 金 屬 化 合 物 的 組 合) 懸 浮 於 乙 基 纖 維 素
之 卡 必 醇 溶 液 中 , 形 成 膏 狀 後 以 噴 塗 法 塗 佈 於 燒 結 體 元 件
側 面 , 塗 膜 厚 為 1 0 0 ~ 2 0 0 μ m , 然 後 乾 燥 之 。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (11)

No.	玻璃組成 (wt%)						熱膨脹係數 ($\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$)	軟化點 ($^{\circ}\text{C}$)	作業溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	ZnO 元素的特性	
	ZnO	SiO ₂	BaO	ZrO ₂	CaO	Al ₂ O ₃				折屈係數 (α)	耐脈沖量 (100kA)
1	20	39.2	30	3	0.8	7	74	750	800	28	x
2	17	39.2	30	3	0.8	10	70	780	850	30	o
3	15	29.2	27	3	0.8	25	70	790	850	28	o
4	15	26.2	25	3	0.8	30	68	795	860	30	o
5	15	26.2	20	3	0.8	35	50	800	860	29	x
6	14	29.2	25	1	0.8	30	77	795	850	28	x
7	14	29.2	24.5	1.5	0.8	30	72	795	850	28	o
8	14	28.2	24	3	0.8	30	70	800	850	29	o
9	13	28.2	24	4	0.8	30	65	800	850	30	o
10	13	28.2	23	5	0.8	30	55	805	860	28	o
11	13	27.7	23	5.5	0.8	30	45	810	860	29	x
12	20	31.2	15	3	0.8	30	70	770	840	28	x
13	15	31.2	20	3	0.8	30	68	780	850	30	o
14	15	31.2	25	3	0.8	25	68	780	850	29	o
15	14	29.2	30	3	0.8	23	70	780	850	30	o
16	14	24.2	35	3	0.8	23	70	780	850	29	x
17	20	15	29.2	5	0.8	30	75	750	800	27	x
18	14	20	24.2	3	0.8	28	70	790	850	30	o
19	14	30	24.2	3	0.8	28	70	795	850	28	o
20	10	40	24.2	3	0.8	22	65	800	860	29	o
21	10	44.2	20	3	0.8	22	65	860	920	28	x
22	5	30	29.2	5	0.8	30	45	850	900	30	x
23	10	30	29.2	5	0.8	25	60	795	860	29	o
24	25	30	24.2	5	0.8	15	65	745	780	28	x
25	14	28	26.6	3	0.4	28	70	790	850	29	x
26	14	28	26.5	3	0.5	28	70	790	850	30	o
27	14	28	26.2	3	0.8	28	70	790	850	28	o
28	14	28	26	3	1.0	28	70	790	850	29	o
29	14	28	25.9	3	1.1	28	70	788	850	29	x

表 2

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (12)

然後再加熱至 850 °C 維持 2 小時後，以降溫速度 70 °C / h 冷卻至室溫。以此所得之燒結體的上，下端面熔射 A1 形成電極製成 ZnO 元件。

表 2 係表示 29 種玻璃的組成熱膨脹係數，軟化溫度，作業溫度及藉由熱處理在 ZnO 元件側面上燒上 29 種玻璃之 ZnO 元件的非線性係數與耐脈沖量。耐脈沖量係通入二次 100 kA ($4 \times 10 \mu s$) 的脈沖電流時，檢討 ZnO 元件是否有被破壞 (沿面跳火) 。同表中 ○ 係表示正常，× 係表示破壞。

燒上 29 種玻璃膏狀物之元件的非線性係數約 27 ~ 30 的範圍內，沒有很大差異。但是燒上 No. 1, 5, 6, 11, 12, 16, 17, 21, 22, 24, 25 及 29 之玻璃膏狀物的元件經 100 kA 的耐脈沖量試驗時被破壞。

元件破壞的主要理由，因 No. 6, 11, 22 的玻璃，其玻璃之熱膨脹係數與 ZnO 元件的熱膨脹係數 ($50 \sim 70 \times 10^{-7} / ^\circ C$) 不合，故於 ZnO 元件與玻璃的界面產生剝離及玻璃龜裂等現象，No. 21 的玻璃的軟化溫度太高，玻璃未與 ZnO 元件熔接，又，No. 1, 5, 7, 24 的玻璃，在玻璃上產生不均勻層而產生龜裂。

No. 12 的玻璃係因 ZnO 元件與玻璃的潤濕性不良，在 ZnO 元件與玻璃的界面產生剝離，No. 16 的玻璃係因與 ZnO 元件產生不均勻的化學反應形成低電阻

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (13)

部分，N o . 2 5 及 N o . 2 9 的玻璃係因玻璃層與 Z n O 元件間的電阻分佈不均勻的緣故。

由以上得知，玻璃最適當的組成係 Z n O 為 1 0 ~ 2 0 重量%，S i O₂ 為 2 0 ~ 4 0 重量%，B a O 為 2 0 ~ 3 0 重量%，Z r O₂ 為 1 . 5 ~ 5 . 0 重量%，A l₂O₃ 為 1 0 ~ 3 0 重量%，C a O 為 0 . 5 ~ 1 . 0 重量%。

藉由熱處理燒上玻璃之 Z n O 元件側面附近的斷面組織，以掃描電子顯微鏡觀察及由圖 2 確認玻璃反應層附近之金屬元素的特性 x 射線強度（測定：x 射線微量分析器）的模式圖得知，Z n O 元件 6 與玻璃 4 間有緻密的玻璃反應層 5 緊密粘附著，與 B a , S i , Z r , A l 比較，C a 由玻璃層 4 經玻璃反應層 5 ，與 Z n O 元件 6 側面進行更深層反應，減少玻璃反應層與 Z n O 元件間的電阻差。此玻璃反應層的電阻平衡對於提高耐脈沖量有非常大的助益。

(實施例 3)

將表 2 之 N o . 3 的玻璃膏狀物於實施例 2 製作的 Z n O 元件側面上塗佈約 1 0 0 ~ 2 0 0 μ m ，乾燥後，昇溫至 8 5 0 ° C 保持 2 小時後，以約 7 0 ° C / h 的降溫速度冷卻至室溫。以上所得之 Z n O 元件經研磨、洗淨，乾燥後，於蝕刻液（硝酸：水 = 1 : 9 ）中浸漬 2 分鐘，以浸漬前後的重量減少作為玻璃耐酸性的標準。為了比較，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

泉

五、發明說明 (14)

將以往所用的硼矽酸鋅系玻璃燒上的元件，也同樣地在蝕刻液中浸漬 2 分鐘查其耐酸性。

表 3 係試驗的結果。本發明的玻璃溶離量約為以往的玻璃溶離量（重量減少的程度）約 1 / 5，耐酸性優異。

表 3

	本發明 玻璃	以往品玻璃 (硼矽酸鋅系玻璃)
耐酸性 (重量減少 $\mu g/cm^2$)	6000 ~ 7000	30000 ~ 40000

(實施例 4)

將玻璃膏狀物（表 2，No. 3 玻璃）於實施例 2 製作的 ZnO 元件側面塗佈約 100 μm ~ 200 μm ，然後多以乾燥，將熱處理步驟加熱溫度改為 750，800，950，1000 $^{\circ}C$ ，熱處理後形成電極，檢查 ZnO 元件的熱處理溫度與玻璃在 ZnO 元件上的粘附性及與耐脈沖量的關係。脈沖條件與實施例 2 相同。同表中 ○ 係表示耐脈沖量正常，× 表示破壞。

結果如表 4 所示。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

束

五、發明說明 (15)

[表 4]

熱處理 溫度 (°C) 項目	750	800	900	950	1000
玻璃粘附性	界面剝離	良	良	良	龜裂
耐脈沖量	×	○	○	○	×

熱處理步驟的加熱溫度為 7 5 0 及 1 0 0 0 °C 時粘附性差，界面上產生間隙或微小龜裂，耐脈沖量差。然而選擇 8 0 0 ~ 9 5 0 °C 的熱處理溫度時粘附性佳，耐脈沖量也良好。因此，熱處理步驟的加熱溫度以 8 0 0 ~ 9 5 0 間較為理想。

(實施例 5)

將玻璃膏狀物 (表 2 , N o . 3 玻璃) 於實施例 2 製作的 ZnO 元件側面上塗佈約 1 0 0 μ m ~ 2 0 0 μ m , 經乾燥後，以 8 5 0 °C , 燒結 2 小時之電壓非線性電阻體放入絕緣管內，製作如圖 3 的絕緣型避雷器。

對於上述的避雷器進行與實施例 4 相同的耐脈沖量試

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 (16)

驗。試驗結束後檢查絕緣管內之 ZnO 元件有否貫穿破壞，結果未見被貫穿破壞的元件。

依本發明可得到比以往耐脈沖量優異之電壓非線性電阻體，結果提高使用該電阻體之電力用送變電系統的依賴性，安定性。

[圖面簡單說明]

圖 1 係本發明之 ZnO 元件的斷面說明圖。

圖 2 係確認本發明之 ZnO 元件之玻璃反應層附近的金屬元素的特性 x 射線強度的模式圖。

圖 3 係表示使用本發明之電壓非線性電阻體的避雷器的構造圖。

[符號說明]

1, 6 ... ZnO 元件, 2, 4 ... 玻璃層, 3 ...
A 1 層, 5 ... 玻璃反應層, 7 ... 電壓非線性電阻體,
8 ... 絕緣子, 9 ... 護罩, 10 ... 絕緣基體。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

四、中文發明摘要(發明之名稱：

電壓非線性電阻體及其製造方法
 本發明係有關避雷器用外線性電阻體，其目的係提供
 一種耐脈沖性優之非線性電阻體及其製造方法。
 其構成係於 ZnO 元件之燒結體側面上直接塗佈結晶
 化玻璃後，藉由熱處理，於 ZnO 元件側面上燒上，結晶
 化玻璃，得到高耐脈沖量的非線性電阻體。
 藉由使用結晶化玻璃作為電壓非線性電阻體之側面高
 電阻層，提高耐脈沖量可得高性能，高信賴度的避雷器。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

英文發明摘要(發明之名稱：

六、申請專利範圍

1. 一種電壓非線性電阻體，係在含有 ZnO 為主成分，以鉍之氧化物為添加成分的燒結體所構成的電壓非線性電阻體中，其特徵為以 SiO_2 ， Al_2O_3 ， ZnO ， ZrO_2 ， BaO ， CaO 為必須成分之高融點結晶化玻璃被覆於該燒結體的側面，該燒結體的兩端面上形成電極。

2. 如申請專利範圍第 1 項的電壓非線性電阻體，其中被覆形成之玻璃各成分的組成範圍換算成氧化物時， ZnO 為 10 ~ 20 重量%， SiO_2 為 20 ~ 40 重量%， Al_2O_3 為 10 ~ 30 重量%， BaO 為 20 ~ 30 重量%， ZrO_2 為 1.5 ~ 5 重量%， CaO 為 0.5 ~ 1.0 重量%。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項的電壓非線性電阻體，其中被覆形成之玻璃中的 Al_2O_3 為填充料。

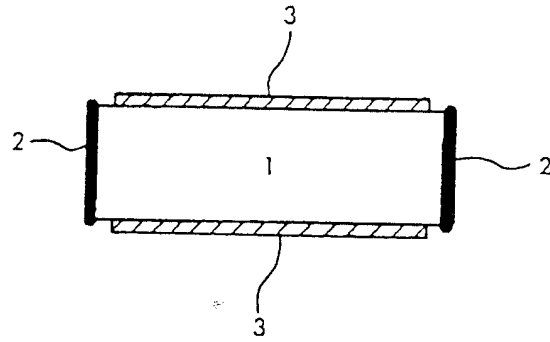
4. 一種電壓非線性電阻體的製造方法，其特徵係含有將含有 ZnO 主成分， BiO 氧化物的主添加成分的粉末，以 1150 ~ 1300 °C 燒結後，將該燒結體降溫至 300 °C 以下，將如申請專利範圍第 1 ~ 3 項的玻璃粉末製成膏狀，塗佈於燒結體側面，然後昇溫至 800 ~ 950 °C 保持 1 小時以上予以烘烤的步驟，該燒結體端面上形成電極。

5. 一種避雷器，其特徵係將藉由如申請專利範圍第 1 ~ 3 項中任一項的電壓非線性電阻體或如申請專利範圍第 4 項的製造方法製成之圓板，或圓板狀的電壓非線性電阻體放入絕緣管或槽內所成。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

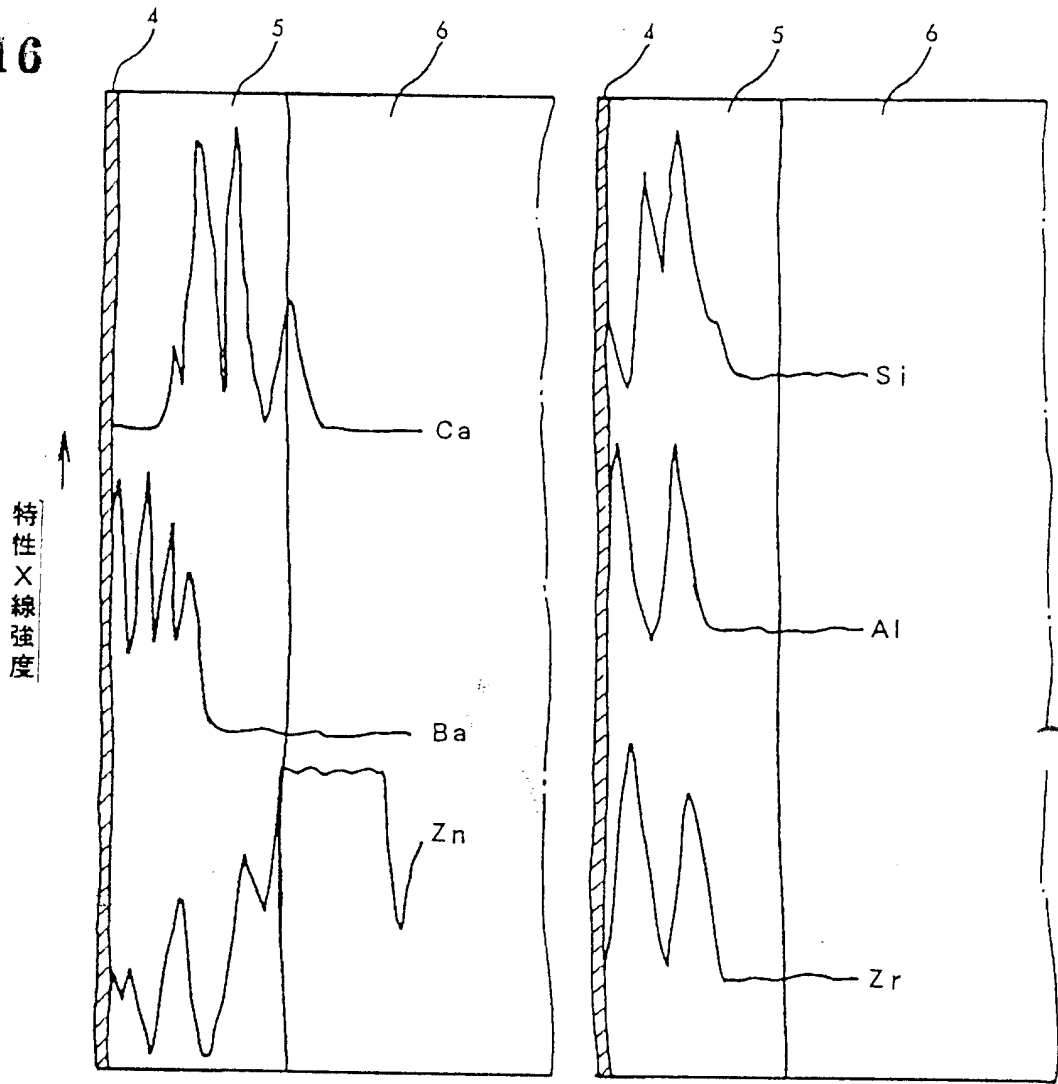
訂

線



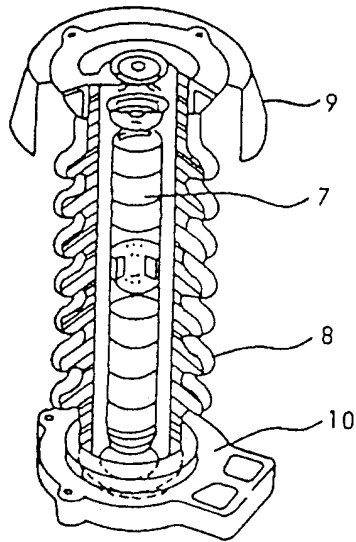
第 1 圖

293916



第2圖

293916



第 3 圖