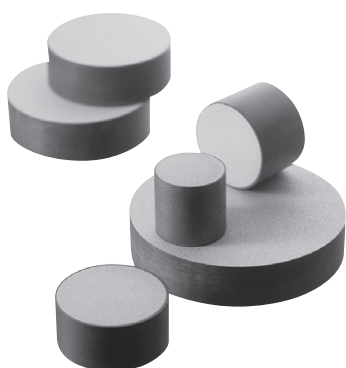


酸化亜鉛素子に関する高抵抗化メカニズム解明

小松雄也 Yuya Komatsu
 関 篤志 Atsushi Seki
 田上幸雄 Yukio Tagami
 高田雅之 Masayuki Takada

キーワード 酸化亜鉛素子, 避雷器, 高抵抗化メカニズム

概要



酸化亜鉛素子

近年の避雷器の小形化の需要拡大に伴い、避雷器用酸化亜鉛素子の高抵抗化開発が求められている。素子原料として希土類酸化物は、少量添加による素子の高抵抗化を誘導する材料として知られているが、そのメカニズムなどはこれまでに詳細が明らかになっていなかった。

当社は、希土類酸化物の酸化亜鉛素子の高抵抗化に対する作用メカニズムを、新規分析手法の適用によって明らかにし、非直線抵抗特性を良好に維持したまま高抵抗化効果を得られる条件を明らかにした。

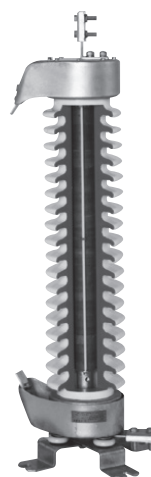
これらの技術の適用によって、当社従来比1.5倍以上の動作開始電圧を有する高抵抗化最適設計を実現した。

1 まえがき

電力用避雷器は、雷サージや開閉サージなどの異常電圧から電力機器を保護し、それら電力機器の絶縁設計を緩和することで小形化に寄与している。近年では、環境対応需要の高まりから避雷器自体の小形・軽量化が要求されている。

第1図に電力用避雷器の外観を示す。避雷器の保護機能は、酸化亜鉛を主原料とした非直線抵抗特性を有するセラミックス素子（以下、酸化亜鉛素子）が担っている。通常課電時には高抵抗である酸化亜鉛素子は、過電圧が印加された際には、急激に低抵抗化し異常電流を逃がす性質を持っている。第2図に酸化亜鉛素子の原理（水流モデル）を示す。

系統電圧が高くなるほど素子の直列積層数が増え、避雷器は大形化する。そこで素子自体を高抵抗化することで、積層枚数を減じ避雷器を小形化する

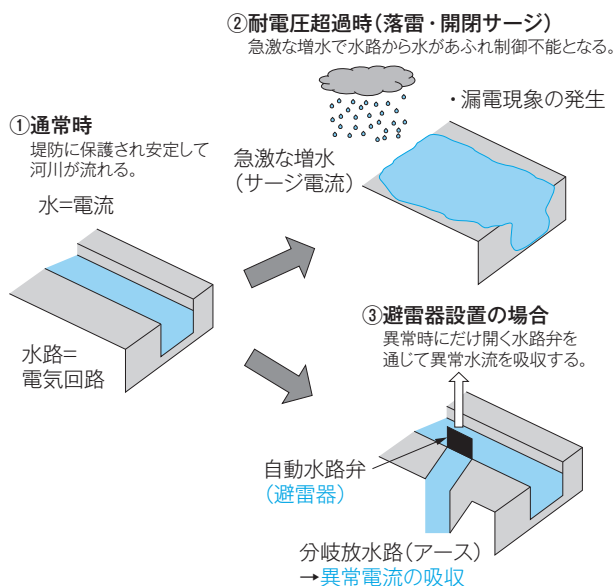


第1図 電力用避雷器

電力用避雷器の外観を示す。

ことができる。

当社は、酸化亜鉛素子高抵抗化のメカニズムを解明し、600V/mm以上の動作電圧を持つ高抵抗素子



第2図 酸化亜鉛素子の原理(水流モデル)

異常電流を吸収し、電力機器を保護する役割を概念的に示す。

を開発した。本稿では、その高抵抗化メカニズム解明の技術を紹介する。

2 酸化亜鉛素子

2.1 酸化亜鉛素子の電気特性

第3図に酸化亜鉛素子の電流電圧特性を示す。

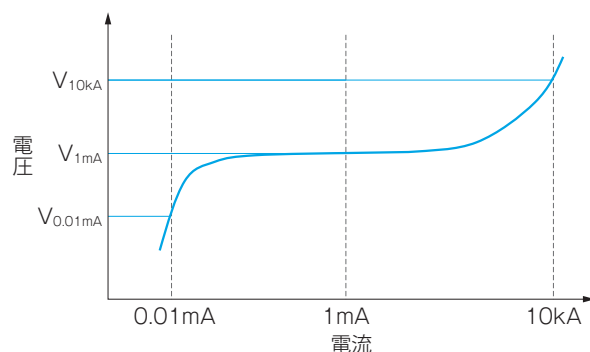
素子の基本的な電気特性は、以下の三つのパラメータで評価される。

- (1) 動作開始電圧 (V_{1mA}): 「大きいほど高抵抗」→避雷器が小形化
- (2) 大電流域非直線抵抗係数 ($R_L = V_{10kA}/V_{1mA}$): 「小さいほど良好」→避雷器保護性能向上
- (3) 小電流域非直線抵抗係数 ($R_S = V_{1mA}/V_{0.01mA}$): 「小さいほど良好」→回路漏れ電流低下

動作開始電圧が大きいほど避雷器が小形化できるが、一方で非直線抵抗特性 (R_L 値・ R_S 値) を良好に保つことが素子開発には求められる。

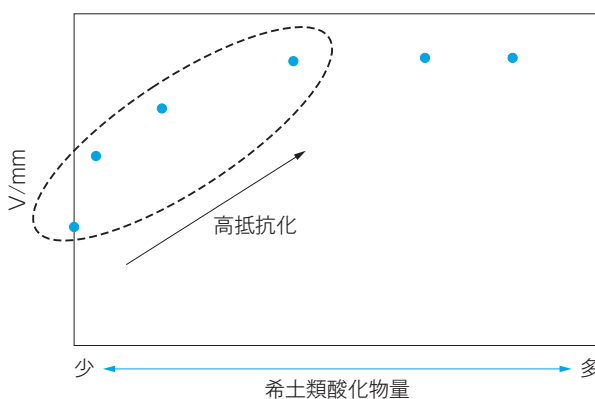
2.2 酸化亜鉛素子の高抵抗化

酸化亜鉛素子は、主原料に希土類酸化物を添加することで飛躍的に高抵抗化が進む。第4図に希土類酸化物の添加効果を示す。一定量までの希土類酸化物の添加量に比例して、動作開始電圧が増加して



第3図 電流電圧特性

酸化亜鉛素子が小電流域・大電流域にわたって非直線抵抗性であることを示す。



第4図 希土類酸化物の添加効果

希土類酸化物を添加することで動作電圧 (V/mm) が増加することを示す。

いる。しかし、その高抵抗化メカニズムは、これまでに詳細が明らかになっていなかったため、希土類酸化物添加の高抵抗酸化亜鉛素子では、非直線抵抗特性 (R_L 値・ R_S 値) を良好に保つ条件が得られていなかった。

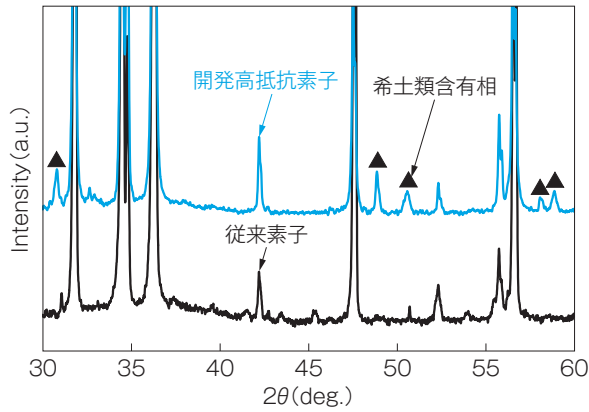
3 高抵抗メカニズムの解明

前述の課題を解決するため、当社は分析調査に基づき希土類酸化物が酸化亜鉛素子の高抵抗化をもたらすメカニズムを解明した。以下に技術ポイントを示す。

3.1 FIB-SEM/EPMA(注1)による希土類含有相の特定

第5図にX線回折による酸化亜鉛素子の結晶構成相の比較を示す。従来素子と比べると、開発高抵抗

素子には希土類酸化物を添加した素子にのみ現れる希土類含有相の存在が予見されている。しかし、従来のSEM/EDX（エネルギー分散型X線）を用いた分析では、素子微構造中に当該希土類含有相の存在を特定できなかった。そこで、FIB加工によって評価試料厚みを100nm以下に制御することで、試料内での一次電子散乱の影響を抑え、さらにSEM/EDXよりエネルギー分解能に優れたSEM/EPMAを用いることで、元素定量の精度を向上させた。第6図に新規採用技術FIB-EPMAを、第7図にFIB-EPMAによる希土類含有粒子の確認を示す。これにより、従来では特定が困難であった希土類含有相が、酸化亜鉛粒子（以下、ZnO粒子）間の偏析物中に単体粒



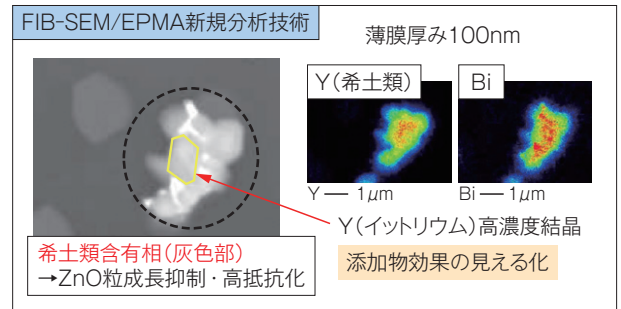
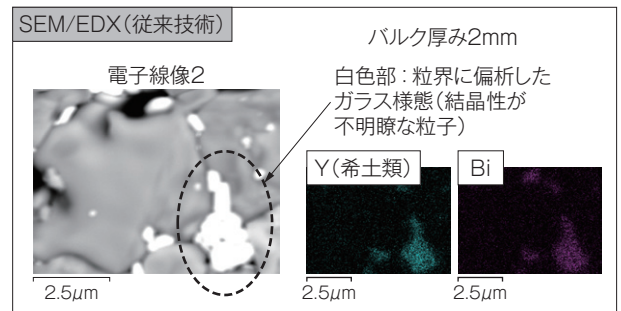
第5図 酸化亜鉛素子の結晶構成相の比較

高抵抗素子（希土類酸化物添加系）にのみ存在する希土類含有相が出ていることを示す。

子として存在していることが明らかになった。

3.2 反応焼結過程の追跡

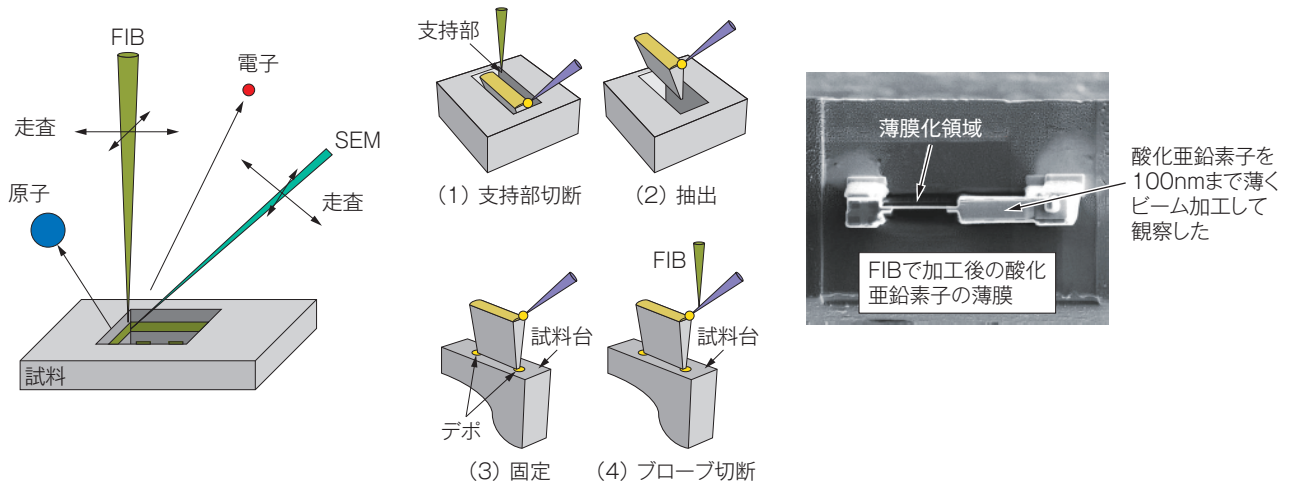
第8図に反応焼結過程の追跡を示す。素子熱処理温度に対する合成・消失相と、素子収縮率の変化を調査した。前述した希土類含有相発生（及び希土類酸化物相の消失）の温度と緻密化開始温度が一致している。また素子の急激な緻密化は、原料酸化物



第7図 FIB-EPMAによる希土類含有粒子の確認

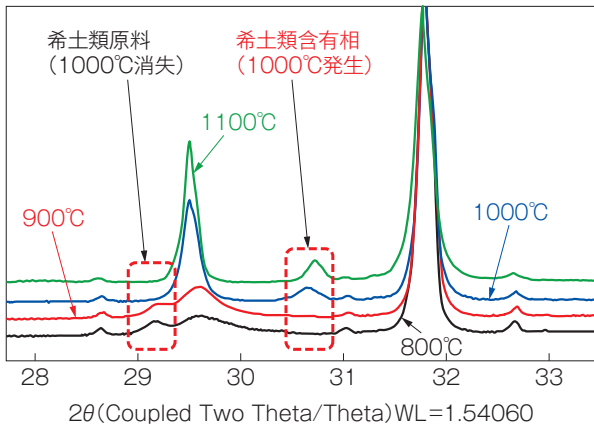
従来技術と新規技術を対比し、希土類含有粒子を示す。

SEM顕微鏡中で薄膜100nm以下に試料をビーム加工

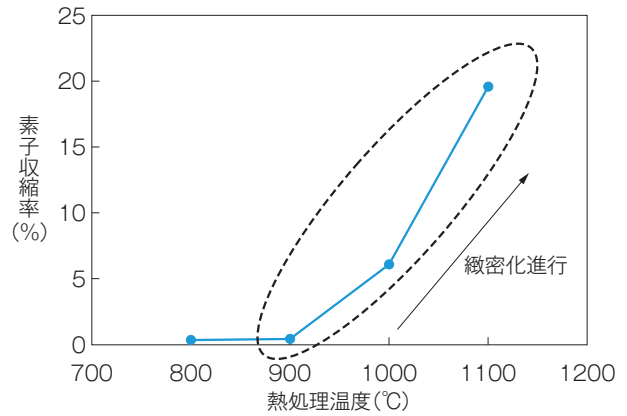


第6図 新規採用技術FIB-EPMA

FIB-EPMAの概念と実際の加工写真を示す。



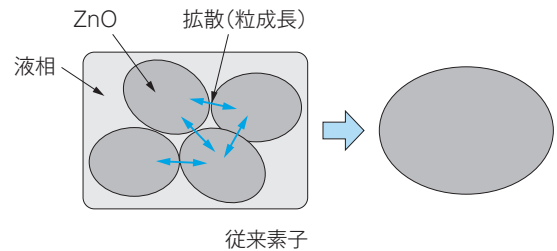
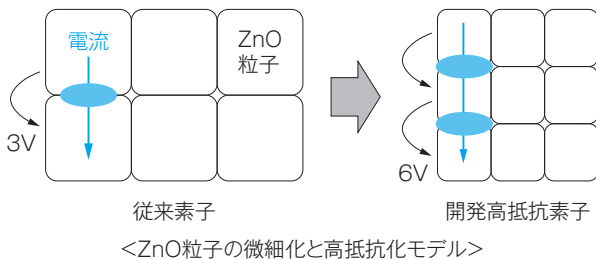
(a) 900°C→1100°Cで希土類含有相が発生



(b) 900°C→1100°Cで緻密化が進行(液相発生)

第8図 反応焼結過程の追跡

希土類含有相と素子緻密化が1000°C以降で発生・進行することを示す。



第9図 素子高抵抗化概略図

高抵抗化モデルを概念で示す。

の液相化に伴う液相焼結によってもたらされる。

以上から、素子の焼結に伴う液相の発生とともに、希土類含有相が合成されることが明らかになった。

3.3 高抵抗化メカニズム

第9図に素子高抵抗化概略図を示す。酸化亜鉛素子の動作開始電圧は、素子微構造中のZnO粒子粒界に存在する抵抗層の数に比例する。したがって、ZnO粒子が小粒径化することで粒界数が増加し高抵抗化はもたらされる。

分析の結果から、希土類酸化物添加時の飛躍的な高抵抗化は、ZnO粒子同士の間前述した希土類含有相が単体粒子として存在することで、緻密化時ZnO粒子の粒成長を抑制し、ZnO粒界数を増加する働きによるものと考察される。第10図に粒成長抑制の概念図を示す。

第11図に希土類酸化物を添加した高抵抗素子と標準素子の微構造を示す。標準素子と比較して、高

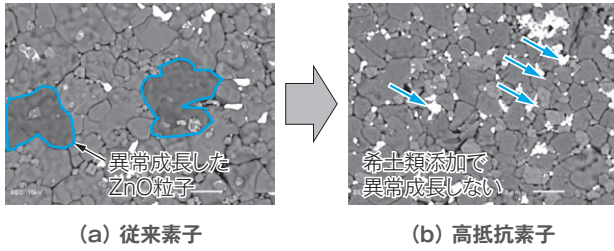
第10図 粒成長抑制の概念図

希土類含有粒子が粒成長を抑制していることを概念図で示す。

抵抗素子はZnO粒子が小径化し、粒界数が増加している。

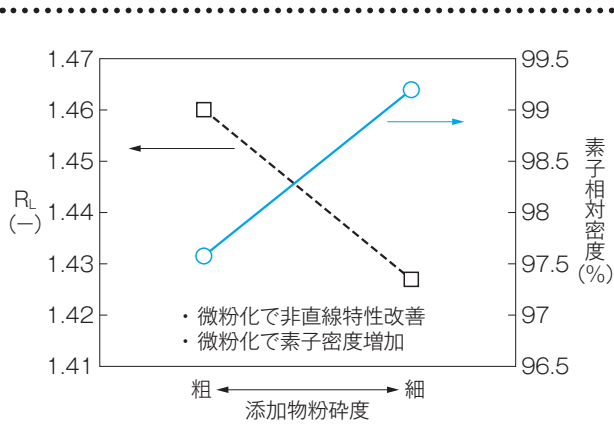
4 高抵抗素子の高性能化

良好な非直線抵抗特性発現に向けて、素体内を流れる電流の局所集中を防止するために、ZnO粒子サイズを均一化することが求められる。希土類酸化物添加時のZnO粒子の粒成長抑制効果は、粒界中の希土類含有相によるZnO粒子間結合の物理的阻害に起因する。したがって、希土類含有相をともに形成す



第11図 素子微構造

高抵抗素子が小粒径化していることを示す。



第12図 添加物粉砕度と素子性能の関係

添加物が微粉化することでRL値が改善し、素子が緻密になっていることを示す。

第1表 本メカニズムに基づき開発した高抵抗素子の性能

開発高抵抗素子が従来素子よりも性能的に優れていることを示す。

φ64素子	標準素子	開発高抵抗素子
動作開始電圧 (V/mm)	~400	600~
RL値	1.67	1.43
パワロス*1 (漏れ電流) (W/kV) [80%-170℃]	1.0	0.4

注: *1. R_S 値に比例

る酸化ビスマス・酸化アンチモンなどの共添加物を成形体素子中に均一分散させることが、焼成後素子のZnO粒子サイズを均一化させるポイントになる。

当社は、希土類酸化物を含む添加物を微粉化することで、成形体素子中に添加物を均一分散させ、焼結後素子のZnO粒子サイズを均一化した。これにより、非直線抵抗特性が大きく改善した。さらにZnOの異常粒成長が抑えられたことで、高密度で強固な素子が得られた。第12図に添加物粉砕度と素子性能の関係を、第1表に本メカニズムに基づき開発した高抵抗素子の性能を示す。

5 むすび

今回、世界初(※当社調べ)となるFIB加工によるSEM/EPMAを採用することで、希土類酸化物による酸化亜鉛素子高抵抗化のメカニズムが解明され、当社従来比1.5倍以上の動作開始電圧を有する高抵抗化最適設計を実現した。

本開発成果によって得られた高抵抗素子をガス絶縁閉閉装置(GIS)用避雷器に適用することで、素子数量約30%の低減及び避雷器の小形化に伴う絶縁用六フッ化硫黄(SF₆)充填ガス量の低減が見込まれ、その環境対応メリットは大きく、社会的な貢献が期待される。

今後も引き続き、変電設備と送配電系統を保護する避雷器の小形・高性能化に取り組んでいく。

・本論文に記載されている会社名・製品名などは、それぞれの会社の商標又は登録商標である。

(注記)

- 注1. FIB: 集束イオンビーム
SEM: 走査型電子顕微鏡
EPMA: 電子プローブマイクロアナライザー

《執筆者紹介》

小松 雄也
Yuya Komatsu
先進技術研究所
酸化亜鉛素子技術開発に従事

関 篤志
Atsushi Seki
先進技術研究所
酸化亜鉛素子技術開発に従事

田上 幸雄
Yukio Tagami
製品開発部
酸化亜鉛素子技術開発に従事

高田 雅之
Masayuki Takada
製品開発部
酸化亜鉛素子技術開発に従事