避雷器用 ZnO 素子におけるエネルギー耐量の向上

非会員 安藤秀泰 (東芝) 非会員 伊藤義康 (東芝)
 非会員 今井俊哉 (東芝) 非会員 鈴木洋典 (東芝)
 正員 菅 雅弘 (東芝) 正員 西脇 進 (東芝)
 非会員 Steven Boggs (Nonlinear Systems) 非会員 Jinbo Kuang (Nonlinear Systems)

Improvement of Energy Withstand Capability in ZnO Elements for Surge Arrester
 Hideyasu Andoh, Non-member, Yoshiyasu Itoh, Non-member, Toshiya Imai, Non-Member,
 Hironori Suzuki, Non-member Masahiro Kan, Member, Susumu Nishiwaki, Member (Toshiba Corporation),
 Steven Boggs, Non-member and Jinbo Kuang, Non-member (Nonlinear Systems)

Zinc Oxide (ZnO) elements which have non-linear current-voltage characteristic have a number of failure mechanisms when ZnO elements absorb surge energies. Failure mode at the edge of the metal sprayed electrode are among the most common failure mechanisms at high current surges. Such failures take the form of a melt pinhole from the electrode edge to the counter electrode or the side surface of the disk element. As a result of the measurement of the resistivity-temperature characteristic at high current region and the computation of the electric and thermal field distribution, it was made clear that the failure at the electrode edge was caused by the partial melting by the current concentration and the local thermal runaway at the electrode edge. Moreover, the current concentration was reduced by the decreasing of the distance between the electrode edge and the sintered ZnO body.

We developed the metal sprayed electrode manufacturing process which could control the edge margin. And using this electrode process, the energy absorption capability of the ZnO elements was improved largely by reducing the current concentration at the electrode edge.

キーワード：酸化亜鉛素子、避雷器、エネルギー耐量、破壊現象

1. まえがき

酸化亜鉛を主成分としたバリスタ素子 (ZnO 素子) は、その優れた電流-電圧特性の非直線性と大きなエネルギー吸収能力 (耐量) により、雷などの異常電圧 (サージ) から電力機器を保護する避雷器に幅広く使用されている¹⁾。この ZnO 素子の電流-電圧特性の一例を図 1 に示しており、電流領域によって抵抗値が大きく変化し、常時印加される電圧では高抵抗であるため、漏れ電流といわれる微少な電流しか流れない。しかしながら、電圧の上昇にともない、抵抗率が大きく低下し、サージエネルギーを吸収する特性を示す。

ZnO 素子に要求される主な特性は電流-電圧非直線抵抗特性、長期課電寿命特性およびサージエネルギー耐量の 3 つである。非直線抵抗特性は図 1 に示した電流-電圧特性において、より小さな電圧変化に対し、抵抗の変化が大きいことを要求される。長期課電寿命特性は常時印加される電圧に対して、漏れ電流が安定していることが要求される。

サージエネルギー吸収特性では ZnO 素子が大きなサージエネルギーを吸収した際に電氣的、機械的に破壊しないでエネルギーを安定的に吸収することが要求される。

避雷器に用いられている ZnO 素子は一般的に図 2 に示すように円盤形状の素子であり、これらが多数個積層され避雷器を構成している。一般に ZnO 素子は ZnO を主成分として、酸化ビスマス (Bi_2O_3) や酸化アンチモン (Sb_2O_3) など数種類の酸化物を添加した焼結体により成っている。その焼結体の側面には絶縁コーティング層、上下両端面には溶射アルミニウム電極が形成されている。

変電機器のコンパクト化が進められる中で、近年、避雷器用 ZnO 素子ではその抵抗値を従来の 2 倍程度まで向上させ、避雷器に積層する素子枚数を半減することにより避雷器の小形縮小化を図る技術が開発されている²⁾。このような中で ZnO 素子に対するサージエネルギー耐量責務が益々厳しくなっている。

本論文では ZnO 素子がサージエネルギーを吸収したときのピンホール破壊メカニズムを解析的、実験的に解明し、

図1 避雷器用 ZnO 素子の電流-電圧特性の一例
Fig. 1. Typical current-voltage characteristic of ZnO varistor element.

図2 避雷器用 ZnO 素子
Fig. 2. ZnO varistor elements for surge arrester.

さらにそのメカニズムに基づく ZnO 素子のエネルギー耐量の向上施策を検討し、大幅に改善したので報告する。

2. エネルギー吸収時の破壊様相

ZnO 素子が過剰なサージエネルギーを吸収したときの破壊に関してはいくつかのモードが報告されている^{3, 4)}。これらは主に熱応力による機械的な破壊に起因する現象と、素子表面に発生するピンホールに起因する現象に大別できる。前者は ZnO 素子内の結晶粒径の分布により、サージエネルギーを吸収した際の発熱が不均一に起こるため、熱応力が発生し、破壊に至る現象である⁵⁾。この破壊現象に対しては ZnO 素子内の結晶粒径の分布を制御することにより、発生する熱応力を低減し、ZnO 素子のエネルギー耐量を向上できることを明らかにしている^{5, 6)}。

ピンホール破壊については素子の溶射電極形成面においてピンホールが発生する現象と溶射電極の端部にピンホールが発生する現象がある。電極形成面においてピンホールが発生する場合は熱応力破壊と同様に ZnO 素子内の結晶粒径の違いにより、低抵抗領域に電流が集中することが原因である。本論文では ZnO 素子に形成された溶射電極の端部においてピンホール破壊が起こる現象を解明し、エネルギー耐量の向上を検討している。

a) Electrode surface

b) Side surface

図3 電極端部におけるピンホール破壊
Fig. 3. Pinhole failure mode at thermal sprayed electrode edge.

ZnO 素子に 2ms、1000A の矩形波サージエネルギーを連続的に印加した後の溶射電極端部におけるピンホール破壊の様相の一例を図3に示す。ZnO 素子では通常、焼結体の端部と溶射電極の端部の間に 1mm 程度のギャップを設けている。図3(a)には電極端部の観察を示しており、3カ所に生じたピンホールが認められる。図3(b)の側面観察ではこれら3つのピンホールの内、右側のピンホールでは素子の損傷が側面にまで至っており、ピンホール内部は ZnO 素子の焼結体が溶融した様相が窺えた。

3. 破壊メカニズムの解明

<3・1> 発熱温度分布解析 ピンホール破壊の原因を明らかにするため、エネルギーを吸収した素子の電極端部近傍における発熱温度分布を有限要素法による過渡的な電流・温度連成解析により計算した⁷⁾。ここで解析対象は直径 100mm の ZnO 素子の軸対象モデルとし、ZnO 素子の電流-電圧特性は以下の(1)式に示す室温における電流密度 (J (A/m²)) と電界強度 (E (V/m)) の測定値から算出した近似式を用いた。

$$\log(E) = 5.51 + 0.00306 \times \log(J) + 0.00266 \times (\log(J))^2 + 0.00110 \times (\log(J))^3 \quad (1)$$

ここで ZnO 素子の J-E 曲線の温度依存性は無視した。ZnO 素子に印加されるサージエネルギーは電流 1.97×10^5 A/m²、電圧 5.07×10^5 V/m、エネルギー量 2.5×10^{-4} J/m³ の 2ms 矩形波サージとした。サージエネルギー印加前の ZnO 素子温度は 348K として、2ms のサージエネルギー印加直後の過渡的な温度分布を計算した。ここで、ZnO 素子の焼結体の比熱 c (J/m³・K) と熱伝導率 τ (W/m・K) は、温度 T (K) に依存する近似式(2)、(3)を用いて解析した。

$$c = 3.99 \times 10^6 - 3.81 \times 10^8 / T \quad (2)$$

$$\tau = 0.491 + 5868 / T \quad (3)$$

ZnO素子のアルミニウム電極は焼結体表面の全面には形成されず、焼結体端部と電極端部にはある程度の距離を持たせている。この端部間距離が1mmの場合の解析結果を図4に示す。図においては溶射電極端部の近傍に最高温度領域が見られ、その温度は520Kである。ZnO素子内部の温度は400Kであるため、電極端部近傍の最高温度は素体中心部に比べ120K高い温度である。この局所的な発熱は図5に示すモデル図のように電極端部で焼結体の電極未形成部分へ電流が広がるために、電極端部にて電流密度が増加する、つまり、電流集中が起こることが原因であると考えられる。図4において、最高温度部が電流集中の生じる電極端部ではなく、電極端部から100 μ m程度、下側に位置している。これは素子にサージエネルギーが印加されたときに、電気抵抗が小さい溶射電極は発熱せず、低温であるため、素子表面近傍の熱を溶射電極が吸収することが原因である。図4に示した解析結果における局所発熱部と図3に示したピンホール破壊の位置が一致することから、電極端部における電流集中がピンホール破壊の原因であると考えられる。

ZnO素子の電極端部における電流集中は電極端部から電極未形成部に広がる電流が原因であるため、溶射電極の未形成部の幅、つまり、電極と焼結体の端部間距離に局所発熱温度が依存すると考えられる。ここで、端部間距離を変化させた電流/温度連成解析を実施した。図6には解析結果における溶射電極端部近傍の最高発熱温度と素子内部

図4 素子端部の等温線図

Fig.4. Equothermal plot at ZnO element edge.

図5 電極端部における電流集中

Fig.5. Current concentration at electrode edge.

の温度差と端部間距離の関係を示している。図から明らかのように端部間距離が大きくなるに従い、局所発熱温度が高くなることが明らかであり、端部間距離が0.2mm以下では電極端部近傍の局所発熱がほとんど起こらないことを示している。この結果から、端部間距離を低減することにより、溶射電極端部における電流集中を緩和し、ピンホール破壊を抑制できるものと考えられる。

<3・2> サージ電流領域の抵抗-温度特性 ZnO素子焼結体の溶融が起こるには、少なくとも最も低融点な結晶成分である酸化ビスマス(Bi_2O_3)の融点(1050K)を越える部分が生じる必要がある。図6に示した温度分布解析結果ではZnO素子の端部間距離が2mmの場合でも局所発熱温度は650Kであったため、酸化ビスマスの融点とは大きな差が見られる。ここで、発熱温度が更に高くなる要因を明らかにするため、サージ電流領域における抵抗-温度特性の測定を行った。

測定した素子は主成分であるZnOに Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Co_2O_3 などを添加、混合し、造粒後に金型プレスし、1374Kの大気炉で焼成した直径100mmのZnO素子である。抵抗特性の温度依存性の測定では500Aから10000Aまでの電流領域における電流-電圧特性を、室温から923Kまでの温度範囲について測定した。温度制御は恒温槽にて行い、測定電流は $8 \times 20 \mu\text{s}$ のインパルス電流を用いた。図7に一定電流における電圧値の温度による変化、つまり、抵抗の温度依存性を示している。図から各電流領域における電圧値は室温から700Kまでは微少な正特性を示すが、それ以上の温度では急激な負特性を示すことが明らかである。700Kまでの抵抗の正特性は電流値が高いほど、顕著であり、700K以上の負特性は電流値が低いほど顕著である。

サージ電流領域における抵抗の温度依存性の観点から、ZnO素子がサージエネルギーを吸収したときの破壊現象を考えると、電流集中によりZnO素子の一部の温度が700Kを越えるとその部分のみの抵抗-温度特性が急激に負特性へと変化する。一部の負特性となると電流集中が更に加速され、その部分の温度は急激に上昇、つまり、局所

図6 端部間距離と局部温度上昇の関係

Fig.6. Maximum temperature rise above ZnO bulk as a function of edge margin.

図7 各電流値における電圧の温度依存性
Fig. 7. Temperature dependency of voltage at each current.

的な熱暴走が起こり、素体の熔融に至る。

以上の温度分布解析結果と抵抗-温度特性の測定結果から、サージエネルギーを吸収したZnO素子の一部が700Kを越えると部分的な素体の熔融、破壊が起こると考えられる。しかしながら、図6に示した温度分布解析結果ではZnO素子の端部間距離が2mmの場合でも局所発熱温度は650Kであり、抵抗-温度特性が負となる700Kより50K低い温度であった。この解析結果と測定結果に生じた違いは解析が軸対象のモデルとして計算していることに起因すると考えられる。つまり、解析モデルでは素子に形成された溶射電極の端部は素子の円周方向において、均一であるが、実際の素子では凹凸があるため、凸部の先端では電流集中がより厳しく、発熱温度が解析結果よりも高くなる可能性がある。

4 溶射電極形成プロセスの適正化

前章までに得られた結果から、溶射電極端部と素子端部間の端部間距離を低減し、電流集中を緩和することがエネルギー耐量向上に有効である。

一般にZnO素子のアルミニウム電極の形成プロセスは電気アーク溶射(EAS: Electric Arc Spraying)であり、電気アーク溶射の場合、溶射噴霧粒子が大きく、また、緻密な溶射膜が得られにくい。このため、端部間距離を精度良く制御することが難しいと考えられる。ここで、まず、端部間距離つまり電極形状を精度良く制御するため、電極を形成する溶射プロセスの適正化を図った。

一般にアーク溶射に比べて大気中プラズマ溶射(APS: Atmospheric Plasma Spraying)は緻密な溶射膜が形成することができることが知られている⁸⁾。そこで、大気中プラズマ溶射と電気アーク溶射にてアルミニウム基材(Al100)にアルミニウム溶射皮膜を3mm程度の膜厚で形成し、その溶射皮膜から試験片を機械加工により切り出し特性比較を

行った⁹⁾。ここで、電気アーク溶射は日本化工機工業製ガンを用いて、作動ガスをAirとして、溶射材料にはアルミニウムワイヤを用いて、施工した。大気中プラズマ溶射はメテコ製ガンを用いて、作動ガスをAr+H₂として、溶射材料には球状アルミニウム粉末を用いて、施工した。

図8には電気アーク溶射皮膜、大気中プラズマ溶射皮膜それぞれの走査型電子顕微鏡による断面組織を示す。図から明らかなように、いずれも、溶射皮膜特有の積層構造が観察されるが、大気中プラズマ溶射による皮膜の方が、気孔径が小さく、気孔量も少ない緻密な皮膜が得られている。

表1に溶射被膜の各種特性評価結果を示す。ここで相対密度、平均気孔径は5×5×2mmの試験片を用いて水銀圧入法により測定した気孔分布、総気孔量から算出した値である。ヤング率、ポアソン比は50×5×1.5mmの試験片に2軸歪みゲージを貼り、4点曲げ試験により測定した。酸素量は燃焼赤外線法により分析した値である。電気抵抗率は35×2×1mmの試験片を用いて、直流4端子法により測定した。

表1に示した相対密度、平均気孔径から大気中プラズマ溶射の方が電気アーク溶射に比べ、緻密で気孔が小さいことが同様に示されている。ヤング率は大気中プラズマ溶射の方が、約4割ほど低い値を示しており、これは大気中プラズマ溶射の皮膜の方が小さな気孔を多く含むことが原因であると考えられる⁹⁾。ZnO素子は多数個が積層されて使用するため、ヤング率が小さい、つまり、積層時に電極皮膜の変形が大きい方が適しており、また、ヤング率が低いと溶射皮膜中に作用する残留応力が小さな値を示し、基材と皮膜の剥離が生じにくい。

溶射皮膜中に酸素量は作動ガスにAirを使用している電気アーク溶射に比べ、作動ガスにAr+H₂を使用している大気中プラズマ溶射の方が約1/3に抑制されている。電気抵抗率は相対密度が高く、酸化量が少ない大気中プラズマ溶射の方が低い値を示している。

ZnO素子の電極として要求されるアルミニウム溶射皮膜の特性としては、高密度、低ヤング率、低抵抗率が要求される。これらの全ての特性において、電気アーク溶射に比べ、大気中プラズマ溶射の方が優れた特性を示しており、ZnO素子のアルミニウム溶射電極皮膜として適していることが明らかとなった。

図8 溶射膜の断面組織

Fig. 8. Microstructures for cross section of thermal sprayed aluminum coatings.

表1 アルミニウム溶射膜の特性
Table 1. Properties of thermal sprayed
aluminum coatings

	A P S	E A S
Relative density (%)	92. 5	86. 1
Average pore Size (μm)	0. 162	0. 512
Young's modulus (MPa)	5760	9450
Poisson's ratio	0. 35	0. 29
Oxygen content (mass%)	0. 8	2. 2
Resistivity ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	0. 0923	0. 106

5 溶射電極形状の最適化

アルミニウム溶射皮膜の特性評価の結果から、ZnO素子のサージエネルギー耐量を向上させるため、大気中プラズマ溶射プロセスを用いて素子端部と電極端部の距離を低減することを検討した。ZnO素子の溶射電極形成プロセスにおいては、素子の側面にガードマスクを被せ、素子端部には溶射膜が形成されないようにしている。

従来の溶射電極形成プロセスではマスキング幅が1mmのガードマスクを使用し、電気アーク溶射にて、アルミニウム電極を形成していた。電極と素子の端部間距離を低減するため、マスキング幅 0.5mmのガードマスクを使用し、大気中プラズマ溶射にて、アルミニウム電極を形成し、エネルギー耐量特性の比較試験を実施した。これらのZnO素子は前述したサージ電流領域の抵抗-温度特性を測定した焼結体と同様に製造したものである。これらの素子の端部を走査型電子顕微鏡で観察した結果を図9に示す。電気アーク溶射を用いた従来素子(a)では電極端部に凹凸が大きく、端部間距離が $1.0\pm0.3\text{mm}$ であり、広く不均一であった。これに対して、大気中プラズマ溶射を用いた開発素子(b)では電極端部の凹凸が小さく、端部間距離が $0.4\pm0.05\text{mm}$ で

図9 素子端部観察による電極形状比較

Fig.9 SEM images of ZnO element edge with thermal sprayed aluminum electrode.

図10 エネルギー耐量試験結果

Fig.10. Results of surge energy withstand tests.

あり、狭く均一であった。また、比較のため、マスキング幅 1.0mm のガードマスクを使用し、大気中プラズマ溶射にて、電極を形成した参考素子も作製した。この素子の端部間距離は広く均一であり、 $1.0\pm0.05\text{mm}$ であった。

6 エネルギー耐量の向上

図9に示した従来素子(a)と開発素子(b)および参考素子(c)のエネルギー耐量試験を実施した。試験では $1.5\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ から $3.0\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ の矩形波エネルギー(2ms)を1分間隔で3回印加し、その後、室温まで冷却し、再度、1分間隔で3回印加する試験を6回繰り返す、合計18回、矩形波エネルギーを印加した(JEC-2372 準拠)。ここで、各エネルギーでの試験素子数は10個とした。

図10にエネルギー耐量試験の結果を示す。ここで、横軸にはエネルギー値、縦軸には試験した10個の素子の内、試験で破壊しないで18回のエネルギーを吸収できた素子の合格率を示している。図から明らかなように、従来素子(a)および参考素子(c)では $2.5\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ のエネルギーで破壊する素子が見られるが、開発素子(b)では $3.0\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ のエネルギーで破壊する素子は無い。素子の端部間距離が不均一で広い従来素子(a)と均一で広い参考素子(c)を比較すると参考素子の方が若干、エネルギー耐量特性が優れているがさほど大きな差は見られない。これに対し、従来素子(a)と開発素子(b)を比較すると破壊しない限界値が $2.0\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ から $3.0\times 10^{-4}\text{J}/\text{m}^3$ へ50%向上しており、大幅な改善が見られる。この結果から、ZnO素子の電極端部におけるピンホール破壊を抑制し、エネルギー耐量特性を向上させるためには電極端部と焼結体端部の距離を低減することが実用上有効であることが確認できた。

7 結 論

ZnO素子のサージエネルギー吸収時の破壊メカニズムを検討し、そのメカニズムに基づき、エネルギー吸収特性の向上を図った結果、以下の結論を得た。

(1) ZnO素子がサージエネルギーを吸収すると、溶射

電極端部において電流集中が起こり、電極端部近傍に部分的な高温部が生じる。

(2) 電極端部近傍の高温部の温度が、素子の抵抗-温度特性が正特性から負特性へ変化する温度である700Kを越えると、部分的な熱暴走、素体の溶融が起こり、ピンホール孔が生じる。

(3) 大気中プラズマ溶射を用いて、ZnO素子の電極形成プロセスを適正化し、焼結体端部と電極端部の距離を低減することにより、エネルギー耐量を1.5倍に向上することができた。

(平成11年12月14日受付, 平成12年05月19日再受付)

文 献

- 1) 中重治、早川茂、「電子材料セラミックス」、オーム社、97(1986)
- 2) T.Imai, T.Udagawa, H.Andoh, Y.Tanno, Y.Kayano and M.Kan, "Development of High Gradient Zinc Oxide Nonlinear Resistors and Their Application to Surge Arresters", IEEE Trans PD, 13, 1182 (1998)
- 3) K.Eda, "Destruction mechanism of ZnO varistors due to high current", J.Appl.Phys, 56, 2948 (1984)
- 4) K.G.Ringler, P.Kirkby, C.C.Erven, M.V.Lat and T.A.Malkiewicz, "The Energy Absorption Capability and Time-to-Failure of Varistors Used in Station-Class Metal-Oxide Surge Arresters", IEEE Trans PD, 12, 203 (1997)
- 5) 伊藤義康、鈴木洋典、安藤秀泰、「高エネルギー吸収特性を有する傾斜組成ZnO素子の熱応力特性」、日本金属学会会誌、63、160 (1999)
- 6) 安藤秀泰、伊藤義康、「高エネルギー吸収特性を有する傾斜組成ZnO素子の開発」、セラミックス、34、156 (1999)
- 7) S.Boggs, J.Kuang, H.Andoh and S.Nishiwaki, "Electro-Thermal-Mechanical Computations in ZnO Arrester Elements", IEEE Trans PD, PE-357-PWRD-0-0-003 (1999)
- 8) 蓮井淳、森垣脩、「肉盛溶接・溶射」、産報出版 (1978)
- 9) 伊藤義康、安藤秀泰、須山章子、「アルミニウム溶射皮膜の微構造と機械的特性」、材料、49、51(2000)

安藤 秀泰

(非会員)1967年3月11日生まれ。
1990年東京理科大学工学部工業化学科卒業。同年(株)東芝入社。主として機能性セラミックスの研究、開発に従事。日本セラミックス協会会員、溶接学会会員。

伊藤 義康

今井 俊哉

鈴木 洋典

菅 雅弘

西脇 進

Steven Boggs

Jinbo Kuang

(非会員)1951年12月29日生まれ。

1979年大阪大学大学院工学研究科博士課程終了。同年(株)東芝入社。現在、電力・産業システム技術開発センター、金属セラミック材料開発部部長。電力機器材料の研究、開発に従事。工学博士。日本機械学会、日本セラミックス協会会員。

(非会員)1966年2月5日生まれ。

1989年京都工芸繊維大学無機材料工学科卒業。同年(株)東芝入社。主として酸化亜鉛バリスタの開発に従事。日本セラミックス協会会員。

(非会員)1959年6月29日生まれ。

1984年筑波大学大学院修士課程修了。同年(株)東芝入社。主として酸化亜鉛バリスタの開発、避雷器の開発・設計に従事。日本セラミックス協会会員。

(正員)1954年10月22日生まれ。

1979年京都大学大学院修士課程修了。同年(株)東芝入社。現在、避雷器部部長。主として避雷器の開発・設計、雷サージ現象、絶縁協調の研究に従事。IEEE会員。

(正員)1947年1月3日生まれ。

1969年横浜国立大学工学部卒業。同年(株)東芝入社。現在、電力・産業システム技術開発センター、主幹。開閉過渡現象、避雷器、開閉保護装置などの研究開発に従事。工学博士。昭和58年電気学会論文賞受賞。IEEE会員。

(非会員)1946年3月15日生まれ。

1972年Toronto大学博士課程修了。Ontario Hydroにて12年間、電気絶縁現象の研究に従事。現在、Connecticut大学教授兼Electrical Insulation Research Center Director。Toronto大学客員教授。工学博士。IEEE Fellow。

(非正員)1963年9月18日生まれ。

1993年McGill大学修士課程修了。1989年～91年、Guangzhou電力にて電力試験技術の開発に従事。現在、Toronto大学博士課程在学中。IEEE会員。