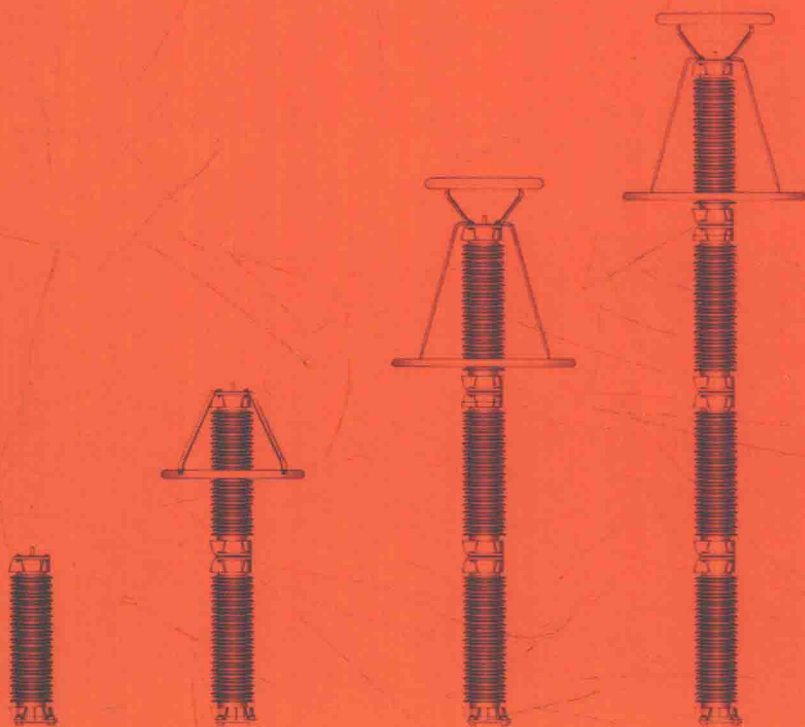


氧化锌压敏陶瓷 制造及应用

(第二版)

王振林 李盛涛◎著



科学出版社

氧化锌压敏陶瓷制造及应用

(第二版)

王振林 李盛涛 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书内容主要包括氧化锌压敏陶瓷、避雷器元器件制造材料、配方、工艺及其工艺装备、产品设计和性能测试方法等,书中对我国氧化锌避雷器和压敏电阻器科研成果、生产技术进行了系统总结,特别在次晶界形成机理、烧成冷却速度和热处理工艺作用机理、压敏陶瓷几何效应等方面具有独特见解和创新。

本书可供电子陶瓷元器件的研究人员,特别是从事压敏电阻器、避雷器专业设计和生产的工程技术人员参考;也可作为高等院校无机材料、电气工程、电子电器等相关专业师生教学和科研的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

氧化锌压敏陶瓷制造及应用/王振林,李盛涛著.—2版.—北京:科学出版社,2017

ISBN 978-7-03-051028-0

I. 氧… II. ①王… ②李… III. 氧化锌压敏陶瓷-研究 IV. TM283

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 303910 号

责任编辑:裴 育 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 倩 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏杰印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2009 年 7 月第 一 版 开本:720×1000 1/16

2017 年 1 月第 二 版 印张:35 1/4

2017 年 1 月第一次印刷 字数:711 000

定价:150.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

第二版前言

自 2009 年《氧化锌压敏陶瓷制造及应用》一书由科学出版社出版,至今已过去七年,其间有很多专业技术人员和高等院校师生阅读该书,并多次联系作者和出版社,希望能够补充领域内近年来的最新研究进展等相关内容。因此,为了满足读者需要,作者决定由科学出版社进行再版。

本次再版,作者对第一版图书进行了仔细的校对、修改及整理,删除了一些原材料和工艺装备的内容。鉴于近十年以来,我国超高压交、直流输电工程已经有了很大的发展,高速铁路更是发展迅猛,同时,氧化锌避雷器及压敏电阻器行业在配方、工艺及其工艺装备等方面也发生了很多新变化,尤其是氧化锌压敏电阻片的综合电气性能明显提高,故将这些新变化、新发展加入本书。本书分为三篇共 8 章,李盛涛负责前四章的撰写;王振林负责后四章的撰写以及全书的校对、修改和统稿。

本书的出版得到了避雷器和压敏电阻器行业的生产厂家、原材料供应厂家、测试装备制造厂家的资助。在此,特向宁波镇海国创高压电气有限公司、温州避泰电气科技有限公司、飞舟电力科技有限公司、西安恒翔电子新材料有限公司、昆山万丰电子有限公司、温州天极电气有限公司、成都大禹功能材料有限公司、西安电友科技有限公司、咸阳耀华铋业有限公司、西安信征电子材料有限公司、西安振新电子科技有限公司、西安白金子现代陶瓷有限责任公司等表示衷心的感谢。

感谢王建文高级工程师为本书提供了压敏电阻工艺部分的资料及压敏电阻器行业变化的信息,以及高压试验专家谭幼谦高级工程师对避雷器电气性能测试部分中存在的不妥之处予以斧正。特别感谢本专业化工专家雷慧绪对无机添加剂部分氧化物,以及皮恢阶高级工程师对有机原材料中的部分化学反应和结构式予以斧正。

书籍是人类进步的阶梯,期望本书继续作为我国氧化锌避雷器和压敏电阻器行业不断发展进步的阶梯,为我国压敏陶瓷行业的发展做出应有的贡献,为压敏陶瓷行业的进步略尽绵薄之力。

针对书中存在的不妥与疏漏之处,作者真诚地欢迎广大专家和读者提出宝贵意见,并请按照以下电子邮箱与作者联系,作者对此表示诚挚的感谢。

李盛涛 sli@mail.xjtu.edu.cn

王振林 3031155079@qq.com

作 者

2016 年 5 月于西安

第一版前言

自 20 世纪 60 年代末氧化锌压敏陶瓷问世以来,以氧化锌压敏电阻片为核心元件组装而成的氧化锌避雷器、浪涌保护器、压敏电阻器和片式压敏电阻器,作为过电压保护器已在全世界电力系统、电子线路、微电子线路中得到了广泛应用,被誉为当今过电压保护器的一场革命。

1985 年,西安高压电瓷厂、抚顺电瓷厂和西安电瓷研究所联合引进了日本日立公司的氧化锌避雷器制造技术和主要工艺装备。该项技术的引进,不仅满足了我国电力工业迅速发展和降低绝缘水平对氧化锌避雷器的需要,而且促进了压敏电阻器的技术进步,同时带动了相关的原材料、工艺装备制造和电气性能测试设备制造业的发展和技术水平的提高。经过 20 多年的发展,我国已成为氧化锌避雷器的生产和应用大国;压敏电阻器技术水平有了很大提高,生产规模不断扩大。产品已大量出口东亚、东南亚、中东、美洲和非洲等地区。

我国特高压交、直流输电工程的建设,对氧化锌避雷器提出了更高的要求。国外一些知名公司已研发出性能更加优异的氧化锌避雷器,已有多家公司在我国投资生产。面对这种日益激烈的竞争形势,我国不少避雷器制造厂家正在研究性能更好的氧化锌压敏电阻片。同时,随着电子、电信工业的迅速发展,国内外对氧化锌压敏电阻器性能要求越来越高、需求量越来越大,氧化锌压敏电阻器的生产面临着产品性能提高和价格降低的双重压力。因此,许多从事氧化锌压敏陶瓷及其相应产品研发的科技工作者,期待有一本氧化锌压敏陶瓷电阻制造及应用方面的专著。

为此,作者撰写本书。本书是作者对国内外氧化锌压敏陶瓷理论研究的成果,特别是对近 20 多年来西安交通大学从事压敏陶瓷理论研究的成果和实践经验较为全面、系统的总结,也是对我国氧化锌避雷器和压敏电阻器生产经验和技術发展的概括。在学术思想方面有所创新,如对于次晶界的形成机理、烧成冷却速度和热处理工艺对非线性影响、压敏电阻片的几何效应等,都有新的独特见解。向读者奉献一本既有理论价值,又有实际应用价值的著作,是作者的出发点和落脚点。

全书分为三篇共 8 章。第一篇为氧化锌压敏陶瓷基础理论和电气性能,分为四章。主要论述氧化锌压敏陶瓷非线性形成的机理、宏观性能与微观结构之间的关系、电气特性、热处理效应等内容。这四章汇集了西安交通大学电气工程学院 20 多年来的研究成果。第二篇为氧化锌压敏陶瓷电阻片制造工艺,分为两章。第 5 章为氧化锌压敏陶瓷原材料的性能、作用及应用;第 6 章为氧化锌压敏电阻片的

性能、制造工艺和工艺装备。其中很多内容来源于作者未公开发表的研究成果和实践经验。第三篇为氧化锌压敏陶瓷元器件的制造及其应用,分为两章。分别论述氧化锌压敏电阻器和避雷器的制造工艺、性能、试验和应用。全书力求结构严谨,文字简练,图文并茂。

氧化锌压敏陶瓷的非线性性能来源于晶界效应,晶界效应已成为电子材料中一个重要分支;对于其他电子材料产品,如力压敏、热敏、湿敏、气敏、化学敏、生物敏等,压敏电阻的非线性理论最具有代表性。所以,其理论对于以上电子元器件的研究发展具有普遍意义。无疑,本书对于我国电子陶瓷赶超世界先进水平具有重要的参考价值。

全书的初稿由王振林主笔,花费了多年时间撰写而成;李盛涛拟定了写作提纲,提供了第一篇的相关研究成果资料,并且对全书进行了修改、润色、校对和定稿。

本书得到了许多从事原材料、配方工艺工作的技术专家的大力支持和帮助。感谢咸阳耀华铋业有限公司总经理郭金鹏高级工程师、西安电瓷研究所谢清云高级工程师、四川顺达新材料技术发展中心总经理曾志伟、咸阳 795 厂韩长生高级工程师、上海九凌冶炼研究所所长张建华、上海电瓷厂王崇新等,为本书提供了很有价值的图片和资料。特别感谢原西安高压电瓷厂谭幼谦高级工程师为第 6 章测试技术部分做了认真的校对和修改;西安市西无二电子信息集团有限公司敏感器件公司总经理王建文高级工程师不仅提供了许多相关图片和资料,而且对第 7 章的初稿进行了校对和修改。作者对他们的大力支持表示诚挚的感谢。

从 20 世纪 80 年代初开始,西安交通大学刘辅宜教授带领课题组长期进行氧化锌压敏陶瓷的基础理论和应用研究,许多硕士和博士研究生付出了辛勤劳动,如洪德祥、郭汝艳、谭宜成、张美蓉、张海恩、宋晓兰、施红阳、李有云、申海涛、贾广平等。作者对他们表示诚挚的敬意和深深的谢意!

本书还引用了许多其他作者在书刊中发表的相关论文,其出处列入每章文后的参考文献中,作者对他们表示诚挚的谢意。

作者王振林的夫人江贵杰老师,为本书文稿的打字、绘图和整理工作,付出了辛勤劳动,并给予大力的支持。博士生杨雁、硕士生倪凤燕为书稿的绘图和整理,做了许多工作。对此,特致以深深的敬意。

由于作者知识面和文笔水平有限,书中难免存在不妥之处,作者真诚地欢迎各位专家和读者对此提出宝贵意见,批评斧正,交流学习,以便本书再版时得到修正。

作 者

2009 年 5 月于西安

目 录

第二版前言

第一版前言

第一篇 氧化锌压敏陶瓷基础理论和电气性能

第 1 章 氧化锌压敏陶瓷基础理论	3
1.1 概述	3
1.1.1 氧化锌压敏电阻的演变历史与发展	3
1.1.2 氧化锌压敏陶瓷的制备方法	4
1.1.3 应用领域的拓展	6
1.2 氧化锌压敏陶瓷的物理化学和显微结构	8
1.2.1 氧化锌压敏陶瓷产生压敏性的物理基础	8
1.2.2 氧化锌压敏陶瓷产生压敏性的化学基础	9
1.2.3 氧化锌压敏陶瓷产生压敏性的显微结构	10
1.3 氧化锌压敏陶瓷显微结构中的物相	12
1.3.1 主晶相——氧化锌晶粒	12
1.3.2 晶界层	13
1.3.3 晶界层含有的物相	15
1.4 晶界势垒与导电机理	15
1.4.1 导电机理需要解释的基本现象	15
1.4.2 不同电场区域具有代表性的导电理论模型	16
1.4.3 耗尽层	25
1.4.4 块体模型	27
1.4.5 压敏电阻的等价电路	27
1.5 晶界势垒的形成	28
1.5.1 晶界势垒的形成与烧成冷却过程的关系	28
1.5.2 晶界势垒与添加剂的关系	31
1.6 氧化锌压敏陶瓷的晶界势垒高度和宽度	35
1.6.1 漏电流与温度的关系	35
1.6.2 漏电流与归一化电压的关系及其对耗尽区宽度的估计	37
参考文献	40

第2章 氧化锌压敏陶瓷的电气性能与测试方法	43
2.1 电压-电流特性	43
2.1.1 全电压-电流特性	43
2.1.2 小电流区的交流和直流电压-电流特性	45
2.1.3 温度特性	46
2.1.4 几何效应	46
2.2 介电特性及损耗机理的研究	47
2.2.1 氧化锌压敏陶瓷材料的介电谱	49
2.2.2 阻性电流与电容和压敏电压乘积的关系	54
2.2.3 介电特性与显微结构的关系理论探讨	54
2.2.4 阻性电流与荷电率的关系	56
2.3 响应特性	56
2.3.1 响应现象	56
2.3.2 等值电路与响应特性的微观机理	59
2.4 耐受能量冲击特性	60
2.4.1 能量吸收能力	60
2.4.2 压敏电阻的可靠性	63
2.4.3 失效模式	72
2.5 寿命及其预测	72
2.6 氧化锌压敏陶瓷蜕变机理的实际研究	76
2.6.1 氧化锌压敏陶瓷经受电流冲击后伏安特性蜕变规律的实际测试研究	76
2.6.2 利用热刺激电流对氧化锌压敏陶瓷蜕变机理的研究	83
2.6.3 氧化锌压敏陶瓷体内冲击时受热过程的研究	89
2.6.4 晶界温升梯度对界面态的影响	91
2.6.5 氧化锌压敏陶瓷遭受冲击时的蜕变机理	94
参考文献	100
第3章 氧化锌压敏陶瓷的烧结原理及压敏功能结构的形成	103
3.1 液相烧结与固相烧结	103
3.1.1 氧化锌压敏陶瓷的烧结特点	103
3.1.2 液相的形成	104
3.1.3 液相传质	105
3.1.4 晶界相的分布	107
3.2 致密化过程	109
3.2.1 坯体的致密化规律	111
3.2.2 影响致密化的因素	111

3.2.3 致密化理论分析	113
3.3 ZnO-Bi ₂ O ₃ 二元系统陶瓷的形成机理	115
3.3.1 ZnO-Bi ₂ O ₃ 二元系统相图	115
3.3.2 ZnO-Bi ₂ O ₃ 二元系统的烧成收缩和重量损失	116
3.3.3 ZnO-Bi ₂ O ₃ 二元系统的晶粒尺寸和气孔	118
3.4 其他二元和三元系统的形成机理	120
3.4.1 二元系统	120
3.4.2 三元和多元系统	122
3.5 典型多元氧化锌压敏陶瓷形成机理的基础研究	126
3.5.1 晶相组成与相间反应	126
3.5.2 晶相共生关系的分析	131
3.5.3 添加剂的作用	134
3.5.4 实际应用性研究	134
3.6 晶粒中的次晶界	143
3.6.1 氧化锌晶粒中的次晶界现象	143
3.6.2 影响次晶界的因素	144
3.6.3 次晶界的形成机制	145
3.6.4 次晶界和主晶界对电气性能的影响	149
3.7 对氧化锌压敏陶瓷晶界相研究的最新进展	153
参考文献	159
第4章 氧化锌压敏陶瓷的热处理效应和高温热释电现象	161
4.1 氧化锌压敏陶瓷的热处理效应	161
4.1.1 热处理工艺对氧化锌压敏陶瓷性能的影响	162
4.1.2 热处理气氛对氧化锌压敏陶瓷性能的影响	165
4.1.3 氧在氧化锌压敏陶瓷体中扩散重要性的实验证明	167
4.1.4 热处理对氧化锌陶瓷压敏性能长期稳定性及对交流漏电流两种 分量的影响	169
4.1.5 氧化锌压敏电阻热处理机理的理论分析	181
4.2 高温热释电现象	189
4.2.1 Bi ₂ O ₃ 系和 Pr ₂ O ₃ 系氧化锌压敏陶瓷材料的高温热释电现象	190
4.2.2 升温对氧化锌压敏陶瓷材料的高温热释电电流的影响	190
4.2.3 热历史对 Bi ₂ O ₃ 系和 Pr ₂ O ₃ 系氧化锌压敏陶瓷材料的高温 热释电 $I-T$ 曲线的影响	191
4.2.4 氧化锌压敏陶瓷材料的高温热释电现象的分析讨论	192
参考文献	194

第二篇 氧化锌压敏陶瓷电阻片制造工艺

第5章 氧化压敏陶瓷制造用原材料及其质量控制	199
5.1 氧化锌	199
5.1.1 氧化锌的一般性质	199
5.1.2 氧化锌的半导体性质	200
5.1.3 氧化锌的制造方法	201
5.1.4 氧化锌在氧化锌压敏陶瓷的作用、选择与质量控制	202
5.2 添加物原料	206
5.2.1 常用添加物原料的一般理化性能	206
5.2.2 添加物原料的热性能	207
5.2.3 添加物原料的 X 射线衍射分析	212
5.2.4 添加物原料的 pH、粒度分布与颗粒形貌	214
5.2.5 添加物原料的作用	220
5.2.6 添加物原料的技术要求与质量控制	223
5.3 有机原材料	227
5.3.1 聚乙烯醇	227
5.3.2 分散剂	232
5.3.3 消泡剂	238
5.3.4 润滑剂	239
5.3.5 陶瓷粉体成型专用润滑剂	240
5.3.6 多功能有机综合添加剂	241
5.3.7 增塑剂	242
5.3.8 乙基纤维素	243
5.3.9 三氯乙烯	243
5.4 其他材料	243
参考文献	248
第6章 氧化锌避雷器陶瓷电阻片的制造工艺	249
6.1 氧化锌陶瓷压敏电阻配方与工艺设计原则	249
6.1.1 根据用途设计配方	249
6.1.2 根据添加物的作用选择不同添加物成分及添加量	249
6.1.3 配方与制造工艺的配合	265
6.1.4 典型的避雷器用氧化锌压敏电阻片的生产工艺流程与工艺装备	271
6.2 添加剂原料的细化处理与氧化锌混合粉料的制备	272
6.2.1 添加剂配料与细化处理	272

6.2.2 添加剂细磨粒度对压敏电阻器主要电气性能的影响	279
6.2.3 制备氧化锌与添加剂混合浆料的胶体物理化学基础	281
6.3 氧化锌与添加剂混合喷雾造粒粉料的制备	287
6.3.1 氧化锌与添加剂混合浆料的制备	288
6.3.2 喷雾干燥	292
6.4 粉料含水与坯体成型	300
6.4.1 含水	300
6.4.2 干压成型坯体原理及其重要性	302
6.4.3 坯体干压成型对粉料应具备特性的要求	304
6.4.4 液压机的加压方式与粉体液压机的选择	305
6.4.5 坯体密度与成型工艺参数的选择	308
6.4.6 干压成型用模具	311
6.5 氧化锌压敏陶瓷的排结合剂与预烧	313
6.5.1 排除结合剂	313
6.5.2 坯体的预烧	315
6.6 无机高阻层	318
6.6.1 高阻层的粉料配方	318
6.6.2 高阻层浆料的制备与涂敷工艺	324
6.7 玻璃釉	326
6.8 氧化锌压敏陶瓷的烧成	328
6.8.1 烧成制度的确定应考虑的几个因素	328
6.8.2 烧成窑炉及钵具	330
6.8.3 烧成制度	331
6.8.4 烧成过程的环境气氛	335
6.9 磨片与清洗	337
6.10 热处理	339
6.10.1 热处理对压敏电阻器性能的影响	340
6.10.2 热处理提高压敏电阻器抗老化及其他性能的原因	342
6.11 喷镀铝电极	347
6.12 有机绝缘涂层	352
6.13 对国内外氧化锌电阻片的解剖分析	355
6.13.1 对国内外氧化锌电阻片配方成分及性能的解剖分析	355
6.13.2 对国内外氧化锌电阻片化学成分及瓷体微观结构的分析鉴定	360
6.13.3 对分析结果的讨论	368
6.13.4 近十年我国氧化锌电阻片性能水平的提高现状、原因分析和存在的 主要问题	373

参考文献	375
------	-----

第三篇 氧化锌压敏陶瓷元器件的制造及其应用

第7章 氧化锌压敏电阻器制造及其应用	379
7.1 氧化锌压敏电阻器的原理及应用	379
7.1.1 氧化锌压敏电阻器的命名	379
7.1.2 压敏电阻器的压敏原理、应用及发展趋势	379
7.1.3 我国压敏电阻器工业的发展概况	381
7.1.4 多层贴装片式压敏电阻器的研究与生产	383
7.1.5 我国压敏技术的现状和产品水平	384
7.2 氧化锌压敏电阻器的分类和主要性能参数	386
7.2.1 压敏电阻器的分类	386
7.2.2 压敏电阻器性能的主要参数	388
7.3 氧化锌压敏电阻器的生产工艺及工艺装备	389
7.3.1 单片式氧化锌压敏电阻器的配方与生产工艺	389
7.3.2 多层片式压敏电阻器的配方与生产工艺	394
7.4 氧化锌压敏电阻器芯片的几何效应及其应用	399
7.4.1 氧化锌压敏电阻器芯片几何效应问题的提出	399
7.4.2 圆片式氧化锌压敏陶瓷几何效应规律及影响因素	400
7.4.3 氧化锌压敏陶瓷电气性能产生几何效应的机理	403
7.4.4 圆片式氧化锌压敏陶瓷几何效应控制及改善途径	411
7.5 过电压保护器及其应用	412
7.5.1 产品型号命名方法及分类	412
7.5.2 各种压敏电阻器的特点及其应用	413
7.5.3 氧化锌压敏电阻器应用及注意事项	416
7.5.4 过电压保护器结构及性能参数	419
7.5.5 雷电过电压保护器的应用与选择	421
7.6 防雷工程	426
7.7 多层片式压敏电阻器及其应用	427
7.7.1 多层片式压敏电阻器的性能特点、分类与选择	428
7.7.2 多层片式压敏电阻器的应用概况	430
7.7.3 多层片式压敏电阻器的主要应用领域	432
7.7.4 多层片式压敏电阻器的应用发展趋势	436
7.8 氧化锌压敏电阻器的主要性能试验及试验方法	437
7.8.1 常规试验	437

7.8.2 抽查试验	437
参考文献	441
第8章 氧化锌避雷器制造及其应用	442
8.1 概述	442
8.1.1 避雷器的发展演变历史	442
8.1.2 我国氧化锌避雷器的研发及运行概况	445
8.1.3 进口 ASEA 500kV 氧化锌避雷器退出运行后的解剖分析	447
8.1.4 压敏电阻器的主要特性	451
8.1.5 氧化锌避雷器的特点	456
8.2 氧化锌避雷器的设计	458
8.2.1 氧化锌避雷器的主要特性参数	458
8.2.2 氧化锌避雷器的产品分类	461
8.2.3 氧化锌避雷器的型号	461
8.2.4 氧化锌避雷器的标准及对产品的技术要求	462
8.2.5 氧化锌避雷器的结构设计	470
8.2.6 主要元件的选择与计算	474
8.3 氧化锌避雷器的装配	479
8.4 氧化锌避雷器的试验及试验方法	482
8.4.1 引言	482
8.4.2 氧化锌避雷器的交流电压试验	483
8.4.3 氧化锌避雷器的直流电压(电流)试验	492
8.4.4 氧化锌避雷器的冲击电流冲击电压试验	494
8.4.5 交流大容量试验	505
8.4.6 联合试验	508
8.4.7 密封及机械强度试验	514
8.4.8 其他试验	517
8.4.9 有机外套无间隙氧化锌避雷器的试验	522
8.4.10 氧化锌电阻片主要电气性能测试装备	525
8.5 氧化锌避雷器的应用	527
8.5.1 配电和电站用氧化锌避雷器	527
8.5.2 我国超高压交流电力的建设与发展	529
8.5.3 我国直流输电的发展及新技术应用概况	531
8.5.4 线路型氧化锌避雷器	532
8.5.5 110~500kV GIS 用罐式氧化锌避雷器	535
8.5.6 设备内藏式氧化锌避雷器	536

8.5.7 线路绝缘子避雷器的开发与应用	542
8.5.8 电气化铁道用氧化锌避雷器	543
8.5.9 用氧化锌避雷器限制超高压电网合闸过电压	546
8.5.10 并联和串联补偿电容器的保护	546
8.5.11 在静止无功补偿装置中的应用	547
8.5.12 对超导磁体猝熄保护的应用	548
参考文献	549

第一篇 氧化锌压敏陶瓷 基础理论和电气性能

第 1 章 氧化锌压敏陶瓷基础理论

1.1 概 述

1.1.1 氧化锌压敏电阻的演变历史与发展

1. ZnO 压敏电阻的发现背景

压敏材料的发现和利用是从单晶的压敏性开始的,从 20 世纪初到第二次世界大战前后陆续发现了金属与半导体(如硒(Se)、氧化亚铜(Cu_2O)等)的接触、碳化硅(SiC)晶粒与氧化膜接触 pn 结、单晶硅 pn 结等具有压敏特性。最初只是利用其单向导电性制成整流器,1930 年将 SiC 用于制造避雷器。由于这些半导体压敏元器件的非线性和能量吸收能力有限,不能满足电力系统和电子线路过电压保护的需要,迫切需要研究开发非线性伏安特性优异、能量吸收能力大的压敏材料和器件。

2. ZnO 压敏陶瓷材料的发现概况

氧化锌(ZnO)压敏陶瓷具有非线性伏安特性,最先发现于 20 世纪 60 年代初的苏联。后来,日本松下电器产业株式会社(Matsushita Electric Industrial Co. Ltd.,以下简称松下电器)的 Matsuoka 等发现了 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ 系压敏陶瓷。因为他们最先申请发明与制造专利,所以 Matsuoka 被公认为 ZnO 压敏陶瓷的发现人。

1967 年 7 月,Matsuoka 等在研究金属电极-ZnO 陶瓷界面“结型”压敏电阻时,无意中发现添加氧化铋(Bi_2O_3)的 ZnO 压敏陶瓷具有非线性伏安特性;其后进一步实验又发现,在以上二元系陶瓷中再添加少量的三氧化二锑(Sb_2O_3)、三氧化二钴(Co_2O_3)、二氧化锰(MnO_2)、三氧化二铬(Cr_2O_3)等氧化物时,这种陶瓷的非线性系数可以达到 50 左右,其伏安特性类似于两个背靠背串联的齐纳二极管,但其通流能力远远优于 SiC 材料,其击穿电压(压敏电压)可以通过改变体型元件尺寸方便地加以调节,并且可以采用传统陶瓷工艺制造。

3. ZnO 压敏电阻制造技术走向世界与发展

1968 年日本松下电器研制的 ZNR 型压敏电阻器开始制造,并首先用于彩色电视机中;1970 年研制出用于高压的 ZNR,发表了有关 300V~30kV 用压敏电阻