

MINISTERIO DE INDUSTRIA Y ENERGIA

Registro de la Propiedad Industrial



ESPAÑA

Concedido el Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

ES

11

21

22

NUMERO	479.317
FECHA DE PRESENTACION	5-Abril-1.979

AI

PATENTE DE INVENCION

479.317

50 PRIORIDADES: 51 NUMERO	52 FECHA	53 PAIS
896.349	14-4-78	E.U.A.

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	H01C 8/04; C01G 9/02	

54 TITULO DE LA INVENCION

"UN METODO MEJORADO PARA FABRICAR UN LIMITADOR DE VOLTAJE, ESPECIALMENTE APROPIADO PARA USARSE EN PARARRAYOS SIN ABERTURAS"

71 SOLICITANTE (S)

WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION (W.E. Case No. 47.777)

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

Westinghouse Building, Gateway Center, Pittsburgh, Pensilvania 15222, Estados Unidos de América

72 INVENTOR (ES)

Tapan Kumar Gupta, William George Carlson, Joseph Charles Osterhout, Gerald Bennett Boyette y Andrew Stanley Sweetana, Jr.

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

DON ALBERTO DE ELZABURU MARQUEZ (P.-71.454)

MCS/.

Esta invención se relaciona generalmente a composiciones limitadoras de voltaje que se utilizan como resistencias no lineales y particularmente que muestra características de funcionamiento específicas y que es especialmente apropiada para usarse en un supresor de sobre
5 tensión sin abertura.

Las resistencias no lineales, es decir, resistencias que muestran características de corriente-voltaje no lineales, se utilizan ampliamente en toda la industria
10 electrónica en un buen número diferente de aplicaciones. Como resultado, este tipo de resistencias difieren sustancialmente una de la otra tanto en los atributos físicos como en sus características de funcionamiento, dependiendo del uso final para que ha sido diseñado. Sin embargo,
15 todas estas resistencias en su región no lineal de funcionamiento tienen una característica de corriente-voltaje común no lineal que puede ser expresada por la relación empírica:

$$20 \quad I = KV^\alpha$$

en la que V es el voltaje a través de la resistencia, I es la corriente que fluye a través de la resistencia, K es una constante relacionada a la geometría y a la micro-
25 estructura de la resistencia y α es un exponente no lineal que tiene un valor mayor que 1. El valor de α se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$30 \quad \alpha = \frac{\log_{10} (I_2/I_1)}{\log_{10} (V_2/V_1)}$$

en la que V_1 y V_2 son los voltajes a las corrientes determinadas I_1 e I_2 , respectivamente. La selección de estas corrientes depende en la mayor parte del uso final para el que ha sido diseñada la resistencia. Por ejemplo, α puede ser determinada dentro de una gama de corriente de 0,1 miliamperes (I_1) a un miliamper (I_2), de acuerdo con la presente invención, como se verá posteriormente en la presente, se calcula a través de una gama mucho más amplia, específicamente a través de una gama de entre un miliamper y 5000 amperes.

A la fecha, se ha hecho un gran número de estudios sobre la relación entre los componentes particulares que forman el exponente alfa no lineal. Por ejemplo, en la patente de los Estados Unidos No. 3.760.318, puede verse que alfa, en realidad "n" en la patente, varía ampliamente, dependiendo de la composición particular de la resistencia. Esto es igualmente aplicable a la patente de los Estados Unidos No. 3.764.566. Además, puede verse que la constante K, en realidad "C" en la patente en la que K es igual a $1/C^n$, también varía. En ambos casos, un objeto es el de proporcionar un amplio valor de alfa o n a un valor fácilmente controlado, de preferencia alto de K (bajo de C). En el caso de la patente '318 esto se logra difundiendo iones de litio o iones de sodio dentro de un cuerpo sinterizado de óxido de zinc. En el caso de la patente '566, se utiliza una resistencia que consiste de óxido de zinc como su constituyente principal junto con un número de otros aditivos específicos, por ejemplo dióxido de silicio, óxido de bismuto, óxido de cobalto, óxido de manganeso y óxido de níquel entre otros, para

5 obtener un alto valor de alfa o n y un alto valor de K o bajo valor de C , así como un alto grado de estabilidad con respecto a la temperatura, a la humedad, a la carga eléctrica y a la alta resistencia a las corrientes de sobretensión.

10 Además de estas patentes, hay otras en las que se busca lograr los mismos objetivos generales o que tienen otros objetivos en mente. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos No. 3.764.951, el objeto primordial es una resistencia no lineal que tiene una característica de voltaje-corriente estable y presumiblemente esto se logra utilizando una pastilla sinterizada que consiste de óxido de hierro como el componente principal y óxido de calcio como uno de un buen número de aditivos combinados con el

15 óxido de hierro. En la patente de los Estados Unidos No. 3.570.002, uno de los objetos es proporcionar un alto valor de alfa o n y un alto valor de K o bajo valor de C . En esta patente, el disco sinterizado de óxido de zinc se combina con dos electrodos, uno de los cuales es un electrodo de plata en un contacto no óhmico con una superficie del disco y el otro es un contacto óhmico con la superficie opuesta. En la patente de los Estados Unidos No.

20 3.642.664, uno de los objetos es el de proporcionar un valor de alfa o K controlable, específicamente un alto valor de alfa. Otro objeto es el de proporcionar una resistencia que tiene lo que se conoce como resistencia negativa. En esta patente en particular, se describe una composición que utiliza óxido de zinc como su constituyente principal en combinación con un aditivo seleccionado de

25 un grupo particular que incluye fluoruro de manganeso,

30

fluoruro de calcio, etc.

De lo anterior debe ser aparente que pueden ma
nipularse un gran número de características diferentes de
resistencias no lineales, dependiendo de la combinación
particular de los constituyentes que forman la resisten-
5 cia. Ciertamente una de dichas características es el ex-
ponente no lineal alfa. La resistencia que tiene bajo va-
lor de alfa, un valor intermedio de alfa o un alto valor
de alfa puede ser preparada fácilmente por una persona
con habilidad ordinaria en el arte. A este respecto debe
10 observarse que puede obtenerse un alto valor de alfa a
través de una gama relativamente pequeña, por ejemplo, en
tre 0,1 miliamperes y 1 miliamper o una gama mayor pero
relativamente angosta, por ejemplo de 100 amperes a 1000
15 amperes, como en la patente de los Estados Unidos No.
3.838.378. Sin embargo, ninguna de las patentes citadas
describe una resistencia no lineal que tenga un valor al-
to de alfa a través de la gama de corrientes de la presen-
te invención, específicamente entre un miliamper y 5000
20 amperes. Esto es una característica importante, particu-
larmente cuando la resistencia no lineal es un supresor
sin abertura de sobretensiones. Además, debe ser bastante
aparente que simplemente debido a que una resistencia ten
ga un alto valor de alfa a través de una gama baja y/o an
25 gosta de corriente no significa que se obtendrá el mismo
valor de alfa a través de la gama más alta de la presente
invención. De hecho, una alfa a través de una gama amplia
por lo general será menor que a través de una gama angos
ta.

30 Lo que carece seriamente el arte anterior es

una resistencia no lineal que tenga tanto un alto valor de alfa, particularmente en la gama de corriente de la presente invención, como una alta capacidad de absorción de energía de sobretensión. Los solicitantes han encontrado que esta combinación particular de características es muy importante cuando la resistencia se diseña para usarse en supresores de sobretensión de alto voltaje del tipo sin abertura. Como se verá posteriormente en la presente, esta invención proporciona una composición que tiene esta combinación singular.

De conformidad, la presente invención consiste de una composición sinterizada, limitadora de voltaje, especialmente apropiada para usarse en un pararrayos sin abertura, en el que la composición contiene, ZnO como su ingrediente primordial con entre 0,75 y 5,25% molar de Bi_2O_3 , entre 0,25 y 5,25% molar de Co_3O_4 , entre 0,25 y 1,75% molar de MnO_2 , entre 0,25 y 1,75% molar de Sb_2O_3 y entre 0,125 y 0,875% molar de SiO_2 y muestra (a) una microestructura que incluye una disposición de granos de ZnO que están separados uno del otro por una fase intergranular formada de los ingredientes restantes de la mencionada composición, (b) un exponente alfa no lineal cuando menos igual a aproximadamente 35 a través de una gama de corriente de entre aproximadamente 1 miliamper y 5000 amperes y (c) una capacidad de absorción de energía de cuando menos igual a aproximadamente 50 julios/cm³.

La invención también incluye un método para fabricar un limitador de voltaje especialmente apropiado para usarse en pararrayos sin abertura, que comprende preparar una composición que contiene ZnO_2 como ingrediente

primordial, con entre 0,75 y 5,25% molar de Bi_2O_3 , entre 0,25 y 5,25% molar de Co_3O_4 , entre 0,25 y 5,75% molar de MnO_2 , entre 0,25 y 5,75% molar de Sb_2O_3 y entre 0,25 y 0,875% molar de SiO_2 ; conformar la composición hasta hacer la forma deseada, sinterizar la composición formada durante un período de tiempo predeterminado a una temperatura predeterminada de tal manera que la composición muestra (A) una microestructura que incluye una disposición de granos de ZnO_2 que están separados uno del otro por una fase intergranular formada de los ingredientes restantes de la mencionada composición, (b) un exponente alfa no lineal cuando menos igual a aproximadamente 35 a través de la gama de corriente de un miliamper a 5000 amperes y (c) una capacidad de absorción de energía cuando menos igual a aproximadamente 50 julios/cm³.

Con referencia a los dibujos adjuntos, un supresor de sobretensiones sin abertura generalmente ha sido designado por el número de referencia 10. El supresor funciona de manera convencional para proteger el transformador 12 de potencia u otro equipo similar, contra sobretensiones extraordinariamente altas de corriente, que resultan, por ejemplo, de una acumulación extraordinaria en la energía dentro de la línea 14 de transmisión asociada o como resultado de un rayo que cae en la línea. En cualquier caso, mientras el voltaje que aparece en el transformador 12 está por debajo de un nivel predeterminado, por ejemplo de 1000 volts, el pararrayos actúa como un circuito abierto de tal manera que toda la corriente pasa al transformador. Sin embargo, en el caso de que aparezca un voltaje más alto, aun instantáneo, en el transformador,

el pararrayo actúa como un corto circuito para derivar la sobretensión correspondiente en la corriente. Por un número de razones bien conocidas, este supresor de preferencia es del tipo sin abertura. Sin embargo, a fin de tener un
5 supresor sin abertura realmente confiable y efectivo, se ha encontrado que la composición particular que forma este tipo de dispositivo limitador de voltaje o en realidad resistencia no lineal, debe mostrar un exponente alfa no lineal relativamente alto a través de la amplia gama de
10 corrientes establecida y se ha encontrado que también muestra una capacidad de absorción de energía relativamente alta la que se describirá posteriormente en la presente.

Como se ilustra en el dibujo, el supresor de sobretensiones 10 incluye un cuerpo 16 convencionalmente sintetizado como su componente activo, es decir, como el limitador de voltaje o resistencia no lineal como se hace referencia anteriormente, y un par de electrodos 18 y 20 aplicados a las superficies opuestas del mismo. Estos electrodos pueden convencionalmente estar provistos y convencionalmente conectados a una línea 14 de transmisión y a la tierra respectivamente. Sin embargo, la composición del cuerpo 16 no es convencional sino que más bien está construida de acuerdo con la presente invención para mostrar un exponente alfa no lineal cuando menos igual a aproximadamente 35 a través de una gama de corriente de entre un miliamper y 5.000 amperes y, al mismo tiempo, muestra una capacidad de absorción de energía J_0 cuando menos igual a aproximadamente 50 julios/cm³.

Aun cuando ya se ha descrito previamente alfa, la capacidad de absorción de energía J_0 no ha sido descri

ta. Se encontró J_0 sometiendo primeramente la composición a una corriente de onda cuadrada de entre 100 y 200 amperes durante un período de 2500 microsegundos. Del producto de la magnitud de la corriente, de la magnitud del voltaje (a través de la composición) y el tiempo, se calculó la absorción de energía. Esto se repitió veinte veces a intervalos de un minuto para obtener un promedio J_0 .

A fin de proporcionar la alfa y la J_0 deseados como se menciona anteriormente, el cuerpo 16 incluye óxido de zinc (ZnO) como su constituyente principal. También incluye un número de aditivos que junto con el óxido de zinc forman una microestructura que tiene una disposición de granos de óxido de zinc que están separados uno del otro por una fase intergranular formada de estos aditivos. Los aditivos son óxido de bismuto (Bi_2O_3), óxido de cobalto (Co_3O_4), óxido de manganeso (MnO_2), óxido de antimonio (Sb_2O_3), y óxido de silicio (SiO_2). En una modalidad real de trabajo, la composición del cuerpo 16 puede consistir esencialmente de los siguientes ingredientes por porcentaje molar aproximado:

	ZnO.....	93,5
	Bi_2O_3	3,0
	Co_3O_4	1,0
	MnO_2	1,0
25	Sb_2O_3	1,0
	SiO_2	0,5

De interés particular es el óxido de cobalto. Se ha encontrado que este aditivo en particular mejora la estabilidad del cuerpo 16. Más específicamente, se ha encontrado que cuando la resistencia no lineal incluye este

5 - óxido de cobalto, éste último actúa como un "estabiliza-
dor de uso". Más específicamente, se evaluaron las caracte-
rísticas de voltaje de un cierto número de muestras a
una corriente determinada, específicamente a 10 miliampe-
res. Esto se hizo antes de que las muestras se sometieran
a sobretensiones de corriente (sobretensiones de 8 x 20
microsegundos) y después de haberse sometido a dichas so-
bretensiones de tal manera como para obtener un cambio en
el voltaje. Estas muestras, con excepción de una, incluye-
10 ron diferentes cantidades de Co_3O_4 . Se demostró que las
muestras que incluían el Co_3O_4 mostraba un cambio menor
en el voltaje que las muestras sin Co_3O_4 y de aquí su me-
nor deterioración. De preferencia se usa entre 1 y 3% mo-
lar de Co_3O_4 . A este respecto, debe entenderse que los
15 aditivos cuya lista se ha proporcionado, pueden variar
dentro de la gama y hasta por =75%.

20 Con las excepciones que siguen, el cuerpo 16 se
prepara de acuerdo con técnicas de cerámica bien conoci-
das. Por ejemplo, el óxido de zinc y los aditivos, como
se describe anteriormente, se mezclan en un molino húmedo
de tal manera como para producir una mezcla homogénea la
que, a su vez, se seca y se prensa a presiones de entre
35 MPA y 138 MPA hasta la forma deseada. El cuerpo homo-
gáneo resultante posteriormente se sinteriza de acuerdo
25 con la presente invención, como se describirá en seguida,
y luego se enfría hasta la temperatura ambiente (aproxi-
madamente 25°C). Si se desea, la mezcla puede calcinarse
preliminarmente y pulverizarse para su fácil fabricación
en las etapas de prensado subsecuentes y luego puede mez-
30 clarse con un aglutinante apropiado tal como agua, alcohol

polivinílico o similares. Además, pueden proporcionarse fácilmente otras técnicas convencionales.

5 Como se mencionó, con excepción de la manera en la que se sinteriza el cuerpo 16, el procedimiento que acaba de describirse es o puede ser convencional. A este respecto, se ha encontrado que hay una relación singular entre el procedimiento de sinterización, los constituyentes particulares que forman la composición, la microestructura de la composición una vez sinterizada, y el exponente 10 alfa no lineal y la capacidad de absorción de energía J_0 obtenible por medio de la composición sinterizada. Más específicamente, se ha encontrado que tanto alfa como J_0 están íntimamente relacionadas a la microestructura de la composición de óxido de zinc sinterizada la que puede considerarse simplemente como una disposición de granos de 15 óxido de zinc semiconductores que están separados uno del otro por una fase intergranular compuesta de los diferentes aditivos. Los granos de óxido de zinc son significativos en el sentido de que el valor de alfa tiende a aumentar al disminuir el tamaño del grano, mientras que J_0 tiende a aumentar al aumentar el tamaño del grano. Además, se ha encontrado que el tamaño del grano aumenta con el aumento en la temperatura y del tiempo de sinterización y disminuye con la disminución de la temperatura y el tiempo 20 de sinterización.

25 De las relaciones anteriores, debe ser aparente que los valores de alfa y J_0 , es decir, el exponente no lineal y la capacidad de absorción de energía de una composición determinada que incluye óxido de zinc y los aditivos asociados, específicamente aquéllos aditivos mencio

30

nados anteriormente, dependen juntas del tiempo particular durante el cual y la temperatura particular a la cual se sinteriza la composición. Basado en esta información, puede obtenerse una combinación singular de constituyentes de la composición y de la temperatura/tiempo de sinterización que produzca un tamaño de grano que dé por resultado tanto un valor elevado de alfa como un valor elevado de J_0 . Una de dichas combinaciones utiliza la composición particular a la que se hace referencia anteriormente. Dicha composición se sinterizó a una temperatura aproximada de 1300° C durante aproximadamente 1-1/2 horas y, como se verá posteriormente, mostró un tamaño de grano de óxido de zinc (estimado convencionalmente) de aproximadamente 19 micras, y un valor de alfa a través de una gama de corriente de un miliamper a 5000 amperes de aproximadamente 36, y un valor de J_0 de aproximadamente 52 julios/cm^3 .

Convenientemente, la gama de temperatura es entre 1100° y 1350° C, de preferencia entre 1250° C y 1300° C y la gama de tiempo está comprendida entre una hora y 20 horas, de preferencia entre dos horas y 10 horas. Además, el tamaño del grano microestructural del óxido de zinc deseablemente está en la gama comprendida entre 15 y 30 micras.

La invención se ilustrará ahora con referencia al siguiente ejemplo:

EJEMPLO

Consideremos específicamente las tres composiciones que aparecen en la Tabla I siguiente.

TABLA I

Composición de cerámicas de ZnO

Código de	Composición	ZnO	Bi ₂ O ₃	NiC	Co ₃ O ₄	MnO ₂	Sb ₂ O ₃	SiO ₂	% Molar Tot. de los Adit.
(1)		92,0	4,5	0	1,0	1,0	1,0	0,5	8,0
(2)		93,5	3,0	0	1,0	1,0	1,0	0,5	6,5
(3)		90,5	4,5	1,5	1,0	1,0	1,0	0,5	9,5

5 Debe ser aparente que las diferencias principales entre estas composiciones son las variaciones en el óxido de bismuto (Bi_2O_3) y el óxido de níquel (NiO). Cada una de estas composiciones se secó por aspersion de manera convencional y se prensó hasta hacer discos que tenían densidades comprendidas entre aproximadamente $2,5 \text{ g/cm}^3$ y $3,5 \text{ g/cm}^3$ y tenían un diámetro aproximado de 5 cms. y con una altura de 1 cm. Esto se logró de manera convencional, por ejemplo, como se describe anteriormente. Estos

10 discos se sinterizaron bajo diferentes condiciones de tiempo/temperatura como se menciona en la Tabla II siguiente y se probaron eléctricamente para evaluar α , J_0 y el voltaje a un miliamper (E_1).

TABLA II

Propiedades Eléctricas de la Cerámica de ZnO para Diferentes
Combinaciones de Composición-Temperatura-Tiempo y Microestructura.

Código de Composición	Temperatura (° C)	Tiempo (horas)	Tamaño Estimado de Grano	α		J_0 (Julios /cm ³)	E_{1ma} (V/cm)
				1 ma- 5000a	2 500a- (Julios)		
(3)	1125	2,5	9,0	51	15	11	2700
	1330	2,7	26,0	36	12	33	856
	1050	1,0	6,0	44	18	16	3624
(2)	1300	1,5	19,0	36	12	52	1225
	1300	5,0	30,0	38	19	48	778
	1050	1,0	6,0	37	16	0	3743
(1)	1150	2,4	10,0	39	18	21	2374

Como se mencionó anteriormente, la Tabla II da la composición, la temperatura y el tiempo particular de sinterización, el tamaño estimado del grano, el valor de alfa, de J_0 y de E_1 . Además, el valor de alfa no sólo se da a través de la gama de corriente de un miliamper a 5000 amperes (α_1) sino que también entre 500 amperes y 5000 amperes (α_2). Esta última cantidad aun cuando no es particularmente importante con respecto a la presente invención, se ilustra para mostrar el grado de falta de linealidad a altas densidades de corriente.

Con la composición No. 3, que tenía 4,5% de óxido de bismuto y 1,5% de óxido de níquel, puede verse que aumentando la temperatura de 1.125° C a 1.330° C y el tiempo de 2,5 horas a 2,7 horas, disminuye los valores de alfa y e_1 , y aumenta el de J_0 . Al mismo tiempo, se encontró que aumenta sustancialmente el tamaño del grano. Se encontró que estas observaciones eran generalmente ciertas para muchas combinaciones de composición-temperatura-tiempo y tamaño de grano. De esta forma, para cualquier composición determinada existen condiciones de sinterización óptimas que en forma singular determinan las propiedades eléctricas del dispositivo sinterizado. De esta forma, si el requisito primordial para una aplicación determinada es un alto valor para alfa (α_1) (mayor de 50) a través de una gama amplia de corriente, la sinterización de la composición No. 3 puede llevarse a cabo a 1.125° C durante dos horas y media. Debe observarse que bajo estas condiciones J_0 queda limitado aproximadamente a 11 julios/cm³. Si los requerimientos son para un valor más elevado de J_0 las condiciones de sinterización anteriores claramente

son inapropiadas. Por lo tanto se requeriría un juego diferente de condiciones de sinterización como puede verse en la Tabla II. A 1.330° C y con 2,7 horas, se reduce α_1 (α) de 51 a 36. De esta forma, los requisitos eléctricos específicos de una aplicación determinada determina la combinación de composición-temperatura-tiempo y de tamaño de grano requeridos.

Un examen de los datos para los dispositivos preparados a partir de la composición No. 2, es decir, la composición preferida de la presente invención, da resultados similares. Cuando se aumenta la temperatura de 1050° C a 1300° C y el tiempo de 1,0 a 1 hora y media, el tamaño del grano y J_0 aumentan y disminuyen el valor de alfa y de E_1 . Sin embargo, obsérvese que para casi todos los valores idénticos de alfa, J_0 aumenta sustancialmente en esta combinación de composición-temperatura-tiempo y de tamaño de grano en comparación con el valor de J_0 observado en la composición No. 3. De esta forma, la composición No. 2 sinterizada a 1.300° C durante una hora y media se recomienda para aplicaciones que requieren una combinación de valores altos de alfa y J_0 , es decir, las aplicaciones de la presente invención. Si se aumenta ahora el tiempo de sinterización de 1,5 horas a 5 horas, habrá una mejora de más de 50% en la alta corriente α_2 que da aún una mejor protección para las altas corrientes de sobretensión. Sin embargo, al hacerlo, el valor de J_0 se reduce ligeramente de 52 a 48 julios/cm³ (que ciertamente es de aproximadamente 50%) con una reducción correspondiente en E_1 y un aumento en el tamaño del grano. De esta forma, aumentando el tiempo de sinterización, se mejora significativamente

la no linealidad en alta corriente, nuevamente a costa del valor de J_0 , aun cuando éste último cambio no es drástico. Sin embargo, obsérvese que un aumento en el tamaño del grano de 19 a 30 micras y una disminución en E_1 de 1225 a 778 volts/cm no aseguran necesariamente una mejora en J_0 como se observó previamente. Por lo tanto es muy crítica la elección correcta de la temperatura y el tiempo para una composición determinada.

Se presenta una situación un tanto diferente cuando la temperatura de sinterización se mantiene baja, entre 1000°C a 1150°C , como queda ilustrado por medio de la composición No. 1. Elevando la temperatura y el tiempo de sinterización, se aumenta, como antes, el valor J_0 , el de E_1 y el tamaño del grano, pero el valor de alfa también aumenta ligeramente. Aun cuando estos datos demuestran que la desviación de las observaciones previas con respecto al efecto de la temperatura y el tiempo sobre alfa, también revela otra complejidad en el comportamiento de los materiales. Específicamente, a 1050°C y con una hora de sinterización, la reacción química entre los seis diferentes óxidos componentes, no queda completa. Bajo estas condiciones, el dispositivo es químicamente heterogéneo o no homogéneo, como queda evidenciado en la microestructura, y la condición representa un equilibrio inestable entre las diferentes fases. Esto se ilustra por la falta completa de absorción de energía ($J_0 = 0$) de la composición. En dichos casos debe usarse una temperatura más elevada para fabricarlos.

Las composiciones explicadas anteriormente indican claramente la complejidad de las interacciones mate

5 riales y sirve para ilustrar la correlación singular que
existe entre la composición-temperatura-tiempo-microestruc-
tura y las propiedades eléctricas tales como α , J_0 y E_1 .
La descripción con respecto a una composición particular
debe ser acompañada por una descripción con relación a la
temperatura-tiempo y al tamaño del grano para una aplica-
ción determinada. Después de estudios cuidadosos de dife-
rentes ejemplos similares a los mencionados en la Tabla
10 II, se utilizó la composición No. 2 con una condición de
sinterización de 1300° C y un tiempo de sinterización de
cinco horas para construir un pararrayos sin abertura de
6 kV. Este supresor se construyó y se probó como una sec-
ción prorrateada de un supresor de clase intermedia de 120
15 kV en un sistema de 138 kV. El supresor se alojó en una
envoltura de porcelana y se probó con las normas de supre-
sores de sobretensión ANSI O62,1 cuando era aplicable. Se
llevaron a cabo las características de voltaje de descar-
ga a sobretensiones de 1,5, 3, 5, 10 y 20 kA (8 x onda mi-
crosegundos) y aparecen mostrados en la Tabla III compara-
20 dos con un supresor IVL de carburo de silicio convencional
fabricado por Westinghouse Electric Corporation.

TABLA III

Prueba de Descarga de Voltaje de un Supresor de
ZnO para 6kV

5	Corriente* (kA)	Supresor de ZnO	Voltaje (kV)
			Supresor IVL Hecho de SiO ₂
	1,5	12,44	10,4
	3,0	13,11	11,9
10	5,0	13,42	13,2
	10,0	14,36	15,0
	20,0	16,11	17,4

*8 x 20 μ s de sobretensiones.

15 En esta secuencia de pruebas, el supresor de óxido
de zinc se hizo de un tamaño para que coincidiera con
las características protectoras del supresor convencional
a 10 kA. Obsérvese que las diferentes inclinaciones invo-
lucradas, para corrientes coincidentes inferiores, el óxido
de zinc tiene un voltaje de descarga más elevado que el
20 supresor de SiO₂ que también se probó a corrientes de sobre-
tensión a las que se hace referencia anteriormente, como
se indica en la Tabla III. Sin embargo, para corriente más
elevadas (donde los esfuerzos de aislamiento son severos)
el voltaje de descarga del óxido de zinc es menor. De esta
25 forma, el supresor de óxido de zinc tiene una caracterís-
tica superior de protección a sobretensiones de altas co-
rrientes.

REIVINDICACIONES

5 Los puntos de invención propia y nueva, que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

10 1ª.- Un método mejorado para fabricar un limitador de voltaje, especialmente apropiado para usarse en pararrayos sin aberturas, caracterizado por las operaciones de preparar una composición que contiene como su ingrediente primordial ZnO y que tiene entre 0,75 y 5,25% molar de Bi₂O₃, de 0,25 a 5,25% molar de Co₃O₄, entre 0,25 y 1,75% molar de MnO₂, entre 0,25 y 1,75% molar de Sb₂O₃ y entre 15 0,125 y 0,875% molar de SiO₂; conformar la composición hasta la forma deseada; y sinterizar la composición conformada durante un período predeterminado de tiempo a una temperatura predeterminada de tal manera que la composición muestre (a) una microestructura que incluye una disposición de 20 granos de ZnO que están separados uno del otro por una fase intergranular formada de los ingredientes restantes de la composición, (b) un exponente no lineal α cuando menos igual a aproximadamente 35 dentro de una gama de corrientes de entre un miliamper y 5000 amperes, y (c) una 25 capacidad de absorción de energía cuando menos igual a aproximadamente 50 julios/cm³.

30 2ª.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1ª, caracterizado porque la temperatura está comprendida entre 1100°C y 1350°C y el tiempo está comprendido entre 1

y 20 horas.

3ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª ó 2ª, caracterizado porque el tamaño del grano de ZnO está comprendido entre 15 y 30 micras.

5 4ª.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1ª, 2ª ó 3ª, caracterizado porque el Co_3O_4 está presente en una cantidad comprendida entre 1 y 3% molar.

10 5ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 4ª, caracterizado porque la composición consiste esencialmente de los siguientes ingredientes en porcentaje molar aproximado:

ZnO	93,5
Bi ₂ O ₃	3,0
Co ₃ O ₄	1,0
MnO ₂	1,0
Sb ₂ O ₃	1,0
SiO ₂	0,5

15 6ª.- Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1ª a 5ª, caracterizado porque la composición se conforma de modo que tenga una densidad entre 2,5 g/cm³ y 3,5 g/cm³.

20 7ª.- Un método mejorado para fabricar un limitador de voltaje, especialmente apropiado para usarse en pararrayos sin aberturas.

25 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de veintidós hojas escritas
a máquina por una sola cara.

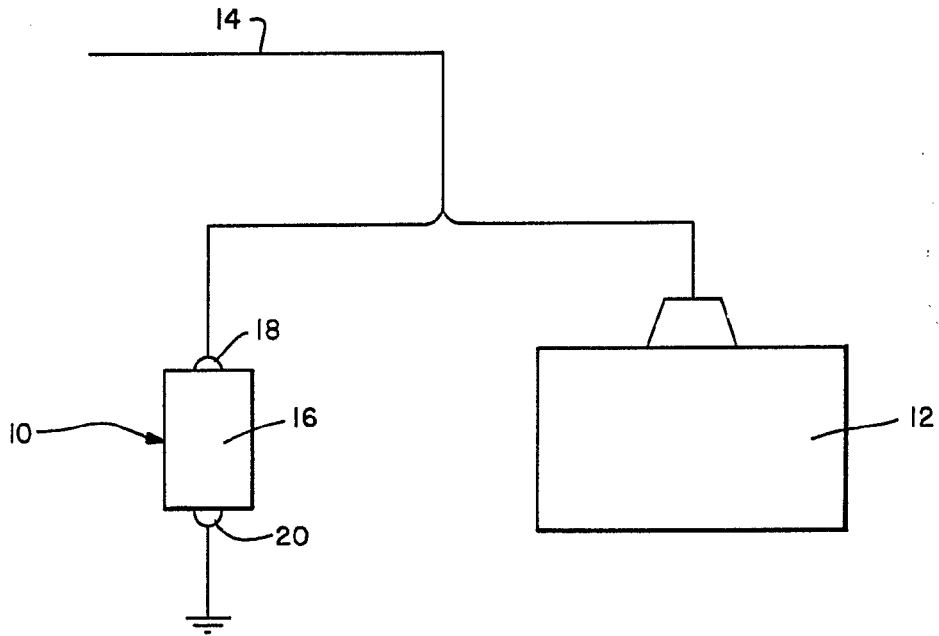
Madrid, 19. SET. 1979

P.A.

Alberto de Elzaburu
Por Poder



04099
VAL/JAR.



Alberto de Elizaburu
For Power