

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

113 979

Patent dodatkowy
do patentu

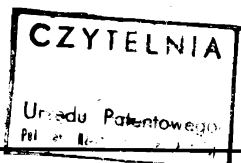
Zgłoszono: 18.01.78 (P. 204074)

Pierwszeństwo:

Zgłoszenie ogłoszono: 24.09.79

Opis patentowy opublikowano: 30.10.1982

Int. Cl.³ H01C 7/10
H01C 17/10



Twórcy wynalazku: Zbigniew Cymbrykiewicz, Jerzy Raczyński
Uprawniony z patentu: Instytut Elektrotechniki, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania warystorów tlenkowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niskonapięciowych warystorów z tlenku cynku, umożliwiającą regulację parametrów elektrycznych gotowych wyrobów.

Znane warystory z tlenku cynku wykazują krzywoliniową zależność prądu elektrycznego od napięcia. Zależność ta jest ujmowana przy pomocy wzoru:

$$U = CI^\beta \quad \text{lub} \quad I = KU^\alpha$$

gdzie: C i K – stałe materiałowe, a wykładniki $\alpha = \frac{1}{\beta}$, zwane współczynnikami nieliniowości, charakteryzują nieliniowy przebieg krzywej $U = f(I)$. Do parametrów warystora zaliczane jest również napięcie charakterystyczne U_i określające wartość spadku napięcia na warystorze przy założonym prądzie np. 1,10 lub 100 mA. Charakterystyka napięciowo-prądowa warystora wykonanego z samego tlenku cynku jest zbliżona do linii prostej i współczynnik nieliniowości w przybliżeniu jest równy jedności. Krzywoliniowy przebieg uzyskuje się przez domieszkowanie tlenku cynku różnymi związkami metali. Najczęściej są to tlenki lub fluorki bizmutu, manganu, kobaltu, żelaza, wapnia, baru, magnezu, chromu, lantanu, cyrkonu, litu i innych. Dodatki te stosuje się w ilości od 0,01 do 10% molowych.

Znany sposób wytwarzania warystorów tlenkowych polega na czynności zmieszania składników, formowania wyprasek, spiekania, powolnego chłodzenia ze spadkiem temperatury pieca, nakładania elektrod i pomiarów sprawdzających. Zależnie od rodzaju i ilości domieszek oraz technologii produkcji otrzymuje się warystory o różnych parametrach C i β , przy czym występują duże trudności z otrzymaniem warystorów niskonapięciowych przy równoczesnym dużym współczynniku nieliniowości α .

Warystory tlenkowe wykonywane według znanych technologii, po nałożeniu elektrod posiadają parametry, których nie można już zmienić.

Wytwarzanie warystorów tlenkowych złożonych z tlenku cynku i związków metali sposobem według wynalazku, polega na zmieszaniu tlenku cynku ze związkami tytanu w ilości od 10 do 30% molowych w przeliczeniu na dwutlenek tytanu. Tak uformowane i spieczone elementy poddaje się gwałtownemu chłodzeniu, a po nałożeniu elektrod warystory poddaje się dodatkowej obróbce kalibracyjnej. Spieczone elementy w temperaturze

od 1200° do 1400°C w atmosferze powietrza w czasie od 1 do 2 godzin, chłodzi się gwałtownie na powierzchni dobrze odprowadzającej ciepło, korzystnie na grubej blasze aluminiowej. Dodatkowo prowadzi się obróbkę kalibracyjną warystorów z elektrodami w temperaturze od 300° do 600°C w czasie od 20 do 60 minut. Obróbkę kalibracyjną powtarza się, aż do uzyskania wymaganych parametrów warystorów.

Sposób wytwarzania warystorów tlenkowych według wynalazku umożliwia 50% zmianę współczynnika β, α oraz napięcia charakterystycznego gotowych warystorów. Sposób ten umożliwia również otrzymanie warystorów niskonapięciowych przy równoczesnym dużym współczynniku nieliniowości.

Rysunek przedstawia przykładowe charakterystyki zmian napięcia U_{10} i współczynnika $\beta = \frac{1}{\alpha}$ w funkcji czasu trwania obróbki kalibracyjnej, przy temperaturach 300°C i 400°C.

Sposób wytwarzania warystorów tlenkowych według wynalazku przedstawiony jest poniżej w przykładzie wykonania.

Materiał wyjściowy o składzie: 77,5% molowych tlenku cynku i 22,5% molowych dwutlenku tytanu miesza się w młynie kulowym przez 24 godziny, przy czym otrzymaną mieszaninę prasuje się pod ciśnieniem 50 MN/m². Z otrzymanej mieszaniny prasuje się krążki o średnicy 12 mm i grubości 3 mm. Krążki spieka się w temperaturze 1300°C w ciągu 1 godziny w atmosferze powietrza, otrzymując elementy o średnicy 10 mm i grubości 2,75 mm.

Spieczone krążki poddaje się gwałtownemu chłodzeniu, wyjmując je z gorącego pieca na grubą blachę aluminiową. Po ochłodzeniu powierzchnie kontaktowe szlifuje się papierem ściernym o grad. 800, a następnie nakłada elektrody z pasty srebrowej metodą sitodruku. Wypalanie pasty prowadzi się w temperaturze 500°C w okresie 10 minut. Po ochłodzeniu warystora określa się współczynnik nieliniowości oraz stałą C lub też napięcie charakterystyczne.

Zwykle parametry te są zbyt niskie w porównaniu z założonymi i warystory poddaje się dodatkowo termicznej obróbce kalibracyjnej. W tym przypadku wykonano 3-krotną obróbkę kalibrującą, każdą w temperaturze 400°C w okresie 20 minut. Uzyskane wartości napięcia U_{10} i współczynnika β warystorów po spiekaniu i każdej obróbce kalibracyjnej przedstawia tabela 1.

T a b e l a 1

Rodzaj obróbki termicznej	U_{10}	β
Spiekanie	3,4	0,73
Kalibracja 1	6,2	0,43
Kalibracja 2	7,8	0,36
Kalibracja 3	8,9	0,27

Obróbka kalibracyjna powoduje zwiększanie się napięcia charakterystycznego (stałej C) oraz współczynnika α . Im wyższa jest temperatura i dłuższy czas tym wzrost ten jest większy.

Po doprowadzeniu parametrów warystora do wymaganych wartości, do elektrod można przymocować przewody doprowadzające prąd. Mocowania przewodów dokonuje się metodą lutowania lub klejenia przewodzącym klejem.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania warystorów tlenkowych poprzez domieszkowanie do tlenku cynku związków metali, spiekanie uformowanych elementów, chłodzenie i nakładanie na warystory elektrod, znamienny tym, że tlenek cynku miesza się ze związkami tytanu w ilości od 10 do 30% molowych w przeliczeniu na dwutlenek tytanu, po czym uformowane i spieczone elementy poddaje się gwałtownemu chłodzeniu, a po nałożeniu elektrod warystory poddaje się dodatkowej obróbce kalibracyjnej.

2. Sposób wytwarzania warystorów według zastrz. 1, znamienny tym, że spieczone elementy w temperaturze od 1200° do 1400°C w atmosferze powietrza w czasie od 1 do 2 godzin, chłodzi się gwałtownie na powierzchni dobrze odprowadzającej ciepło, korzystnie grubej blasze aluminiowej.

3. Sposób wytwarzania warystorów według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że jednokrotną obróbkę kalibracyjną warystorów z elektrodami prowadzi się w temperaturze od 300° do 600°C w czasie od 20 do 60 minut i powtarza się ją aż do uzyskania wymaganych parametrów warystorów.

