(19) DANMARK

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENET

(12) **FREMLÆGGELSESSKRIFT** (11) 145150 B

(21) Ansøgning nr. 6394/74

(51) Int.Cl.³ H 01 C 7/00

(22) Indleveringsdag 9. dec. 1974

(24) Løbedag 9. dec. 1974

(41) Alm. tilgængelig 25. jan. 1976

(44) Fremlagt 13. sep. 1982

(86) International ansøgning nr. -

(86) International indleveringsdag -

(85) Videreførelsesdag -

(62) Stamansøgning nr. -

(30) Prioritet 24. jul. 1974, 491238, US

(71) Ansøger TRW INC., Los Angeles, US.

(72) Opfinder Kenneth Malcolm Merz, US: Howard Edwin Shapiro, US.

(74) Fuldmægtig Patentbureauerne for Industri og Håndværk.

(54) Elektrisk modstandsmateriale af glasur-emalje.

DK 145150 B

Opfindelsen angår et elektrisk modstandsmateriale af glasur-emalje, som er indrettet til at påføres keramiske bærelegemer og brændes på disse til dannelse af elektriske modstande, hvilket modstandsmateriale består af en blanding af en glasfritte og findelte partikler af en legering af nikkel og chrom.

Der kendes elektriske modstandsmaterialer, som består af en blanding af en glasfritte og små mængder fine partikler af et ledende materiale, f.eks. kobber, nikkel og chrom. Disse materialer har en lav resistivitet, f.eks. mellem 2 og 20 ohm pr. kvadrat, og en lav modstands/-temperatur-koefficient, f.eks. mindre end 50 dele pr. million pr. ^{o}C (PPM/^{o}C), men de er forholdsvis kostbare, fordi de også indeholder et ædelt metal, såsom guld, palladium eller sølv.

Opfindelsens formål er at anvise et nyt elektrisk modstandsmateriale af glasur-emalje, som kan fremstilles med en lav resistivitet og en lav modstands/-temperatur-koefficient, er modstandsdygtigt imod antændelse, og tillige er billigt at fremstille.

Dette er ifølge opfindelsen opnået ved, at legeringspartiklerne indgår i blandingen i en mængde på mellem 28 og 80 vægtprocent, og at legeringen indeholder tilnærmet 75-80 vægtprocent nikkel og tilnærmet 20 vægtprocent chrom. På denne måde opnås

de nævnte gode egenskaber af modstandsmaterialet samtidig med at fremstillingsprisen nedsættes betydeligt.

Ifølge opfindelsen kan modstandsmaterialet tillige indeholde små mængder af kobber, aluminium, titan eller titanitrid eller en blanding af disse stoffer, således som nærmere angivet i underkravene, hvorved det bliver muligt at indstille modstands/temperatur-koefficienten på en ønsket værdi.

Modstandsmaterialer fremstillet i henhold til opfindelsen udviser usædvanlig stor stabilitet i levetiden. Ved 1.000 timers belastning ved 25°C ændres modstandsværdien således kun 0.03%. Også modstandsdygtigheden mod fugtighed er stor. Ved 24 timers drift i fugtig luft ændres modstanden kun med 0,01%. Endvidere er opnået brandsikkerhed i tilfælde af overbelastning, idet materialet ikke frembringer nogen flamme eller udkaster hede partikler, selv ved op til 32 ganges overbelastning over mærkeeffekten.

Den glasfritte, der anvendes i modstandsmaterialet ifølge nærværende opfindelse , kan bestå af en hvilken som helst velkendt komposition, hvis blødgøringstemperatur er lavere end de ledende partiklers smeltepunkt. Det foretrækkes at anvende borsilikat-fritter, såsom bly-borsilikat-fritte, vismut-, cadmium-, barium-, calcium-, eller andre jordalkali-borsilikat-fritter. Fremstillingen af sådanne glasfritter er velkendt.

Partiklerne af nikkel-krom-legeringen kan fremstilles ved at forstøve smeltet legering til dannelse af pulver med en finhed på -325 mesh. De partikler af titan og titan-nitrid, som anvendes til at justere modstands/-temperatur-koefficienten, udgøres også af partikler af disse materialer med en finhed på -325 mesh.

For at fremstille modstandsmaterialet ifølge nærværende opfindelse, skal en blanding af 70-80% ledende partikler og 20-30% glasfritte formales sammen i en kuglemølle for derved at for-

mindske de ledende partiklers partikelstørrelse. Formalingen i kuglemøllen kan foretages i tør eller våd tilstand, men det foretrækkes at foretage en vådformaling med butyl-carbotil-acetat. Ved at formale de ledende partikler i kuglemøllen sammen med en vis mængde glasfritte forøges formalingshastigheden, og forureningen formindskes. Derefter tilsættes yderligere glasfritte til den kuglemølle-formalede blanding til opnåelse af det ønskede blandingsforhold mellem ledende partikler og glasfritte. Derefter vådformales blandingen med butyl-carbitol-acetat ved en viskositet på fortrinsvis 1-3 poise for derved at opnå en ensartet blanding. Derpå indstilles blandingens viskositet i overensstemmelse med den ønskede måde at påføre modstandsmaterialet på et bærelegeme, ved at der enten fjernes eller tilsættes væske. Når materialet f.eks. skal påføres ved neddypning, indstilles dets viskositet fortrinsvis til 1-2 poise. Hvis materialet skal påføres ved skabelontryk, bringes formalingsmediet til at fordampe, og blandingen tilsættes en passende organisk bindemiddel i en valsemølle.

Tegningen viser en modstand, som er fremstillet af modstandsmaterialet ifølge opfindelsen. Modstanden 10 omfatter et keramisk bærelegeme 12, hvorpå der er påført og fasthæftet et lag af modstandsmateriale 14 ifølge opfindelsen. Laget af modstandsmateriale 14 omfatter glasset 16 og de findelte legeringspartikler 18 af nikkel-krom-legeringen, som er indlejret i og fordelt i glasset 16. Tilsatspartikler 20 af titan og/eller titannitrid kan også være indlejret og fordelt i glasset 16.

De følgende eksempler angives for at belyse visse foretrukne detaljer ved opfindelsen.

Eksempel I

Et modstandsmateriale ifølge opfindelsen blev fremstillet ved samlet i en kuglemølle at formale en blanding af 79 vægt-% af en legering bestående af 75% nikkel, 20% krom, 2,5% kobber og

2,5% aluminium med en partikelstørrelse svarende til -325 mesh, og 21 vægt-% af en fritte af et jordalkali-borsilikat (52% bariumoxid, 20% boroxid, 20% silicium-dioxid, 4% aluminiumoxid og 4% titanoxid) med 26 vægtdele butyl-carbitol-acetat, så at partikelstørrelsen i blandingen blev formindsket til 1-2FSS. Yderligere kvanta glasfritte blev tilsat til forskellige portioner af blandingen til dannelse af modstandsmaterialer med de i Tabel I viste sammensætninger, og til hver af de fremkomne kompositioner blev der tilsat butyl-carbitol-acetat til opnåelse af en formalingsviskositet på 0,5-2 poise. Samtlige kompositioner blev formalet i kuglemølle i 72 timer og derefter indstillet til en viskositet på mellem 1 og 2 poise med henblik på neddypning.

Stænger af alumina med en diameter af 0,095 tomme blev dyppet i de enkelte kompositioner, tørret og brændt ved 1.000°C i nitrogen i en 30 minutters cyklus. De brændte stænger blev opdelt i 0,35 tomme lange stykker. På hver ende af de enkelte stykker blev der pålagt en sølvbelægning, og en ledning med en hætte blev presset ind på sølvbelægningen. Disse modstandes modstandsværdier og modstands/temperatur-koefficienter er vist i Tabel I.

TABEL I

	1	2	3	4	5	6	7
Glasfritte (vægt-%)	71,6	63,6	56,6	50,2	38,4	28,6	22,8
Legeringspartikler (vægt-%)	27,7	35,2	42,1	48,4	59,5	69,0	76,6
Mølle-forurening (vægt-%)	0,8	1,0	1,2	1,5	2,1	2,4	0,7
Modstand (ohm/kvadrat)	17,0	7,4	4,8	2,2	1,8	2,4	3,0
Modstands/temperatur-koefficient fra +25°C til +150°C (PPM/°C)	98	91	88	80	80	71	49
fra +25°C til -55°C	93	90	92	88	85	77	42

Eksempel II

Et modstandsmateriale blev fremstillet på samme måde som beskrevet i Eksempel I, idet materialets endelige sammensætning var 50,2 vægt-% af legeringen, 48,4 vægt-% af glasfritten og 1,5 vægt-% af forureninger fra møllen. Med den komposition blev der fremstillet modstande på samme måde som beskrevet i Eksempel I, med den forskel at forskellige grupper af modstandene blev brændt ved forskellige temperaturer som vist i Tabel II. Disse modstandes modstandsværdier og modstands/temperatur-koefficienter er vist i Tabel II. Dette viser brændingstemperaturens indflydelse på den fremstillede modstands modstandsværdi og modstands/temperatur-koefficient.

TABEL II

Brændingstemperatur (^{o}C)	825	950	1.000	1.100
Cyklus-tid (timer)	1,0	1,0	0,5	0,5
Modstand (ohm/kvadrat)	23	16	2,2	3,2
Modstands/-temperatur-koefficient (PPM/^{o}C) fra +25^{o}C til +150^{o}C	73	102	80	72
fra +25^{o}C til -55^{o}C	45	105	88	62

Eksempel III

Modstandsmaterialer blev fremstillet på den i Eksempel I beskrevne måde, med den forskel at der til de forskellige kompositioner blev tilsat titan og/eller titan-nitrid i de i Tabel III viste mængder. Fra disse kompositioner blev der fremstillet modstande på den i Eksempel I beskrevne måde. Disse modstandes modstandsværdier og modstands/temperatur-koefficienter er vist i Table III. Dette viser virkningen af tilsætning af titan og/eller titan-nitrid.

TABEL III

	1	2	3	4	5	6	7
Glasfritte (vægt-%)	57	56,1	55,5	54,5	49,3	49,1	49,0
Legeringspartikler (vægt-%)	42	40,0	40,1	37,9	43,4	43,3	43,1
Titan (vægt-%)	0	1,2	1,4	2,9	2,7	2,0	0
Titan-nitrid (vægt-%)	0	0	0	0	0	0,8	3,2
Mølleforurening (vægt-%)	1	2,6	2,8	4,7	4,7	4,8	4,7
Modstand (ohm/kvadrat)	5,0	11,0	8,0	6,0	10,0	5,0	10,0
Modstands/temperatur-koefficient (PPM/^{o}C) fra -25^{o}C til +150^{o}C	88	26	9	-106	-217	29	203
fra +25^{o}C til -55^{o}C	92	17	11	-146	-217	32	201

Eksempel IV

Modstandsmaterialer blev fremstillet på den i Eksempel I beskrevne måde, med den forskel at den i Tabel IV viste jordalkali-fritte blev anvendt, og at der blev tilsat titan til den i Tabel V viste komposition. En gruppe modstande, som var fremstillet med dette modstandsmateriale, blev afprøvet med hensyn til antændelighed på følgende måde: Modstandene, som hver havde en modstandsværdi af 39 ohm og en mærkeeffekt på 3 watt, blev udsat for henholdsvis 4x, 8x, 16x og 32x mærkeeffekten. En modstand blev godkendt, dersom den åbnede sig uden at frembringe en flamme, eller dersom den frembragte en flamme med en maksimalhøjde på 1 tomme og en varighed på mindre end et sekund, og ikke afkastede materiale som var i stand til at tænde en brand. Samtlige afprøvede modstande bestod antændelsesprøven uden at frembringe nogen flamme.

TABEL IV

	Vægtprocent
Magnesiumoxid (MgO)	10
Calciumfluorid (CaF_2)	4
Claciumoxid (CaO)	2
Boroxid (B_2O_3)	28
Aluminiumoxid (Al_2O_3)	14
Siliciumdioxid (SiO_2)	42

TABEL V

	Vægtprocent
Glasfritte (vægt-%)	41
Legeringspartikler (vægt-%)	59
Titan (vægt-%)	0,2
Modstand (ohm-kvadrat)	2,5
Modstands/temperaturkoefficient (PPM/^oC)	
fra +25^oC til +105^oC	+18
fra +25^oC til -55^oC	+25

Eksempel V

Et modstandsmateriale blev fremstillet på samme måde som beskrevet i Eksempel I, med den forskel at legeringen bestod af 80% nikkel 20% krom, og materialets endelige sammensætning var 50 vægt-% af legeringen og 50 vægt-% af glasfritten. Af denne komposition blev der fremstillet modstande på samme måde som beskrevet i Eksempel I, med den forskel at modstandene blev underkastet brænding ved 1025^oC i en 30 minutters cyklus. Modstandene havde en modstandsværdi på 1,2 ohm pr. kvadrat og værdien for modstands/-temperatur-koefficienter på 98 PPM/^oC for området fra +25^oC til +150^oC og 95 PPM/^oC for området fra +25^oC til -55^oC.

Patentkrav

1. Elektrisk modstandsmateriale af glasur-emalje, som er indrettet til at påføres keramiske bærelegemer og brændes på disse til dannelse af elektriske modstande, hvilket modstandsmateriale består af en blanding af en glasfritte og findelte partikler af en legering af nikkel og chrom, k e n d e t e g n e t ved, at legeringspartiklerne indgår i blandingen i en mængde på mellem 28 og 80 vægtprocent, og at legeringen indeholder tilnærmet 75-80 vægtprocent nikkel og tilnærmet 20 vægtprocent chrom.

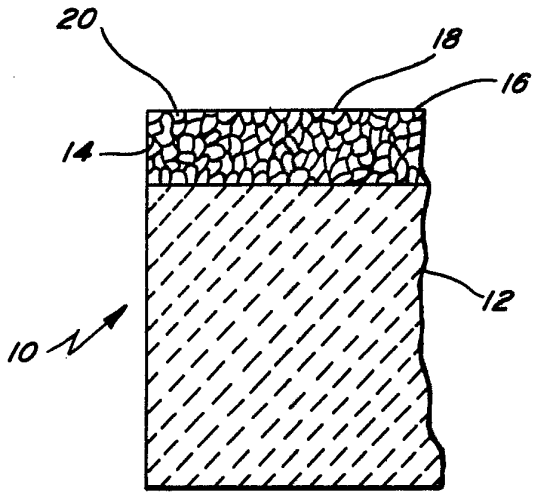
2. Modstandsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at legeringen også indeholder ca. 2,5 vægtprocent kobber og ca. 2,5 vægtprocent aluminium.

3. Modstandsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen også indeholder højst 3 vægtprocent af titanpartikler.

4. Modstandsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen også indeholder højst 3 vægtprocent af titannitridpartikler.

5. Modstandsmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at blandingen også indeholder i alt højst 3 vægtprocent af partikler af både titan og titannitrid.

Fremdragne publikationer:
DK ans.nr. 537/71 (patent nr. 137103).


20
18
16
14
12
10