



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤ Int. Cl.³: H 01 C 17/00
H 01 C 7/12

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ **PATENTSCHRIFT** A5

⑪.

630 486

| | |
|--|---|
| <p>⑳ Gesuchsnummer: 14225/76</p> <p>㉒ Anmeldungsdatum: 11.11.1976</p> <p>㉓ Priorität(en): 12.11.1975 US 631297</p> <p>㉔ Patent erteilt: 15.06.1982</p> <p>㉕ Patentschrift veröffentlicht: 15.06.1982</p> | <p>㉗ Inhaber: Westinghouse Electric Corporation, Pittsburgh/PA (US)</p> <p>㉘ Erfinder: Tapan K. Gupta, Monroeville/PA (US) William D. Straub, Pittsburgh/PA (US)</p> <p>㉙ Vertreter: A. Braun, Braun, Hérítier, Eschmann AG, Patentanwälte, Basel</p> |
|--|---|

⑤④ **Verfahren zur Herstellung eines Widerstandskörpers.**

⑤⑦ Ein homogener, gesinterter Widerstandskörper, welcher nicht-lineare Stromspannungs-Kennlinien aufweist, wird hergestellt durch (A) Aufschlänmen von ZnO und einer Additiv-Verbindung, welche Nicht-Linearität zu erzeugen vermag, vorzugsweise andere Oxide wie Bi₂O₃, Co₃O₄, CoO, MnO, MnO₂, Cr₂O₃ und Sb₂O₃, mit einer wässrigen Lösung eines organischen Bindemittels, das sich zwischen 150 und 600°C zersetzt, (B) gleichzeitiges Trocknen, Mischen und Agglomerieren der Aufschlänmung, (C) Pressen des Agglomerats und (D) Erhitzen, so dass sich das Bindemittel langsam zersetzt und die Temperatur dann bis zur vollständigen Sinterung auf 625 bis 1400°C gehalten wird. Der Widerstandskörper kann bei nicht-linearen Blitzableiter-Bauteilen und Widerständen als Überspannungs-Schutzeinrichtung angewendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung eines homogenen, gesinterten Widerstandskörpers, dessen Dichte innerhalb des ganzen Körpers um nicht mehr als 10% variiert und der eine nicht-lineare Stromspannungs-Kennlinie aufweist, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:

(A) Vermischen von

(1) 75 Mol% bis 98 Mol% fein zerteiltem ZnO und 2 Mol% bis 25 Mol% einer fein zerteilten Additiv-Verbindung, die innerhalb des Körpers Nicht-Linearität erzeugt, die eine Festteilchen-Masse bilden, mit

(2) einer wässrigen Bindemittel-Lösung, die ein organisches, wasserlösliches Bindemittel enthält, das sich bei Temperaturen zwischen 150 und 600 °C zersetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von festen Teilchen zu Bindemittel zwischen 100:1 und 100:10 liegt, um eine gemischte Teilchen-Bindemittel-Aufschlammung zu erhalten,

(B) gleichzeitiges Trocknen, Mischen und Agglomerieren der Aufschlammung zur Bildung einer Masse von grösseren kugelförmigen Teilchen, die Bindemittel, ZnO und Additiv-Verbindung verteilt enthalten,

(C) Pressen der Masse der agglomerierten Teilchen in einer einachsigen Presse zur Herstellung eines Körpers mit einer Dichte, die innerhalb des ganzen Körpers um nicht mehr als 10% variiert, und

(D) Erhitzen des gepressten Körpers:

(1) zuerst mit einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit, bei der sich das Bindemittel langsam zersetzt und entfernt wird, und dann

(2) auf eine Temperatur von 625 bis 1400 °C während einer Zeit, die ausreicht, um die Teilchen des gepressten Körpers miteinander zu versintern und dadurch einen homogenen gesinterten Körper zu erzeugen, dessen Dichte innerhalb des ganzen Körpers um nicht mehr als 10% variiert und der eine nicht-lineare Stromspannungs-Kennlinie zeigt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Bindemittel-Lösung auch ein organisches Schmierwachs enthält, das sich bei Temperaturen von 150 bis 600 °C zersetzt, wobei das Gewichtsverhältnis von gemischten Teilchen zu Schmiermittel zwischen 100:0,1 und 100:4 liegt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Additiv-Verbindung zumindest eines der Oxide TiO₂, Ta₂O₅, FeO, In₂O₃, B₂O₃, Al₂O₃, SnO₂, Sn₃O₄, Mo₂O, SiO₂, BaO, SrO, PbO, NiO, CaO, MgO, Bi₂O₃, Co₃O₄, CoO, MnO, MnO₂, Cr₂O₃ und Sb₂O₃ umfasst und dass die agglomerierten Teilchen im Verfahrensschritt (B) eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,5 bis 500 µm im Durchmesser besitzen und dass zumindest 50 Gew.% der agglomerierten Teilchen eine durchschnittliche Teilchengrösse von 25 bis 500 µm aufweisen.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Masse im Verfahrensschritt (C) mit 36 bis 1500 kg/cm² gepresst und im Verfahrensschritt (D) (1) mit einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit von 10 bis 45 °C pro Stunde von einer Temperatur von 25 °C auf eine Temperatur von 600 °C erhitzt wird, um das gesamte Bindemittel zu beseitigen.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit im Verfahrensschritt (D) (2) zur Sinterung der Teilchen zwischen 75 und 150 °C pro Stunde liegt.

6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Oxid-Additiv zumindest ein Mitglied der Gruppe Bi₂O₃, Co₃O₄, CoO, MnO, MnO₂, Cr₂O₃ und Sb₂O₃ umfasst, dass das Bindemittel Polyvinylalkohol ist und dass 50 bis 80 Gew.% der im Verfahrensschritt (A) (1) gemischten agglomerierten Pulvermasse eine durchschnittliche Teilchengrösse von 25 bis 500 µm und dass 20 bis 50 Gew.% der agglomerierten Pulver-

teilchen eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,5 bis 2,5 µm haben.

7. Verfahren nach Anspruch 3 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Oxide eine durchschnittliche Teilchengrösse von 0,01 bis 1,5 µm im Durchmesser haben und dass im Verfahrensschritt (A) ZnO und Additiv durch Nassmahlung gemischt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 3, 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass eine Sprühtrocknung angewandt wird, um eine gleichzeitige Trocknung, Mischung und Agglomerierung zu erreichen, und dass in dem Press-Verfahrensschritt ein Druck von 72 bis 240 kg/cm² angewendet wird.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Widerstandskörpers, insbesondere eines homogenen, gesinterten Widerstandskörpers, der eine im wesentlichen gleichförmige Dichte aufweist und eine nicht-lineare Spannungs-Strom-Kennlinie zeigt.

Ungewollte Spannungsstösse waren lange Zeit ein kritisches Problem für Schaltkreis-Designer von elektrischen Systemen in der Industrie und dem Haushalt. Spannungsstösse, die von Lastschaltungen erzeugt werden, sind häufig repetierend und reichen bis zu 2500 V. Von Blitzen erzeugte Spannungsstösse können 6000 V und mehr erreichen.

Schutzeinrichtungen gegen Spannungsstösse wurden bisher aus SiC hergestellt. Es ist auch bekannt, dass ZnO bei Mischung mit bestimmten Additiven und gesintert zu Pellets nicht-lineare Spannungs-Strom-Kennlinien zeigen, die gegenüber denen von SiC besser sind. Diese modifizierten ZnO-Verbindungen sind daher bevorzugte Materialien für die Anwendung bei nicht-linearen Blitzableiter-Bauteilen und nicht-linearen Widerständen. Derartige Einrichtungen können ihre Nicht-Linearität aufgrund des Kontaktes zwischen den einzelnen Körnern von SiC oder ZnO besitzen, d. h. vollständig aufgrund von elektrischen Erscheinungen innerhalb des Körperaufbaues.

Die nicht-linearen Einrichtungen auf ZnO-Basis wurden dadurch hergestellt, dass ZnO-Pulver mit additiven Oxiden gemischt und dann gepresst und gesintert wurde, siehe die US-Patentschrift 3 663 458. Gemäss diesem Patent wird ZnO in einer nassen Mühle 5 Stunden lang mit Additiv-Materialien wie Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO und MnO gemischt, um eine homogene Mischung zu erzeugen. Ein Bindemittel, wie beispielsweise Wasser oder Polyvinylalkohol kann hinzugefügt werden. Die Mischung wurde dann bei einem Druck von ungefähr 340 kg/cm² geformt und in einem einzigen Schritt bei 1000 bis 1450 °C 1 bis 3 Stunden lang gesintert, wodurch Scheiben mit einem Durchmesser von 1,3 cm und einer Dicke von 0,05 bis 0,25 cm geschaffen wurden. Die US-Patentschrift 3 838 378 offenbart in ausführlicherer Weise das 24stündige Mischen von ZnO mit additiven Oxiden und ClF₃ in einer nassen Mühle, um eine extrem homogene Mischung zu erzeugen, zu der ein Bindemittel hinzugefügt werden könnte. Die Mischung wurde dann bei 250 kg/cm² geformt und in einem einzigen Schritt 1 bis 10 Stunden lang bei 1000 bis 1450 °C gesintert, um spannungsmässig nicht-lineare Materialkörper für Blitzableiter zu schaffen, mit Abmessungen bis zu 3,5 bis 4 cm im Durchmesser und 2 cm Dicke.

Das Mischen der Materialien ist eines der wichtigsten Vorgänge bei der Herstellung von nicht-linearen Blitzableiter-Bauteilen und nicht-linearen Widerständen, weil die physikalische Homogenität des Produktes und die Reproduzierbarkeit der elektrischen Eigenschaften von der gründlichen Mischung der Bauteil-Pulver abhängt. Es wurde gefunden, dass dann, wenn die Ingredienzien lediglich gemahlen oder gemischt werden, nur ein gerade annehmbares Produkt erzeugt wird, was dazu

führt, dass ein grosser Prozentsatz der Blitzableiter-Bauteile und der Widerstände aufgrund variierender elektrischer Eigenschaften, die durch mangelnde Homogenität verursacht sind, zurückgewiesen werden müssen. Ausserdem erfordern die meisten gemischten ZnO-Verbindungen Drücke von ungefähr 250 kg/cm² bis 2140 kg/cm², um die Zusammensetzung vor der Sinterung zu festigen. Diese gemischten Zusammensetzungen scheinen hohe Drücke und/oder die Benutzung von teuren isostatischen Pressen zu erfordern, um den hohen Dichte-Gradienten innerhalb des gepressten Körpers zu vermindern, der ansonsten nach der üblichen einfachen oder doppelt wirkenden nicht-isostatischen einfach-axialen Pressung entsteht.

Organische Bindemittel, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, wurden in der keramischen Industrie als Hilfsmittel zur Granulierung von keramischen Oxidpartikeln verwendet. In einem Aufsatz «Evaluation of Binders For Machinable Unfired Ceramics», RFP 659, verteilt durch «Clearing House For Federal Scientific And Technical Information, U.S. Dept. of Commerce Institute For Applied Technology», 10. Dezember 1965, beschreibt Teter die Prüfung auf Zugfestigkeit von grossen keramischen Trägern, die unter Verwendung von keramischen Oxiden Al₂O₃, MgO oder ZnO mit Polyvinylalkohol als Bindemittel und unter Verwendung von Sprühtrocknungs-Verfahren hergestellt wurden. Nach der Nassmahlung von Oxid und Bindemittel wurde die Schlämmlung in einen Sprühtrockenapparat gegeben, um ein granuliertes Pulver zu erhalten, dessen durchschnittliche Teilchengrösse 15 Mikron betrug. Die Träger besaßen die Ausmasse von 1,5 cm × 1,5 cm × 15 cm, jedoch benutzte Teter ein isostatisches Pressen bei einem Druck von 1400 kg/cm², um eine gleichförmige Kompaktheit zu erhalten. Dann wurden Wachse hinzugefügt, um die mechanische Festigkeit für die Bearbeitung zu erhöhen.

Offensichtlich wäre ein Verfahren zur Herstellung von gesinterten ZnO-Körpern zweckmässig, die als Überspannungs-Schutzeinrichtungen geeignet sind, wie beispielsweise für spannungsabhängige Widerstände zur Verwendung als Blitzableiter-Bauteile, wie auch für andere Arten von Spannungsbegrenzern, bei dem verhältnismässig niedrige Verfestigungsdrücke benutzt werden, so dass billige Graphit- oder Stahl-Pressformen benutzt werden können und trotzdem ein gleichförmiger Dichtegradient innerhalb des gepressten Körpers entsteht.

Das Verfahren sollte in der Lage sein, auch grössere gesinterte Körper zu erzeugen, die einen Durchmesser von zumindest 5 cm und eine Dicke von zumindest 0,64 cm aufweisen, so dass diese Körper als gestapelte, hinsichtlich der Spannung nicht-lineare Bauteile für Blitzableiter anwendbar sind. Vorzugsweise sollten die Körper einen Durchmesser von etwa 10 cm und eine Dicke von etwa 7,6 cm aufweisen. Eine solche Dicke würde es möglich machen, die Körper für Blitzableiter-Anwendungen auf Grösse zu schneiden, wodurch das zeitraubende Pressen und Sintern drastisch vermindert werden könnte.

Das erfindungsgemässe Verfahren ist im Patentanspruch 1 definiert.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren wird eine Kombination von Zinkoxidteilchen und den Teilchen der Additiv-Verbindung (vorzugsweise bestimmte andere Oxide), Bindemittel und vorzugsweise ein Schmiermittel gemischt und agglomeriert, um Pulver-Agglomerate innerhalb eines bestimmten Teilchengrössen-Bereichs zu bilden, und dann gepresst und gesintert, um einen homogenen Spannungsstoss-Schutzkörper von im wesentlichen gleichförmiger Dichte zu schaffen. Ein derartiger Spannungsstoss-Schutzkörper besitzt nicht-ohmsche Widerstandseigenschaften aufgrund eines elektrischen Körper-effektes. Die Kombination Oxiden, Bindemittel und Misch-Agglomerations-Verarbeitung ermöglicht eine Niedrigdruck-Konsolidierung, d. h. eine Konsolidierung bei einem

Druck von 72 bis 240 kg/cm², einen verbesserten gepressten Rohling und eine wesentliche Verminderung des Dichte-Gradienten innerhalb des Körpers.

Das Verfahren zur Herstellung des ZnO-Körpers umfasst die folgenden Verfahrensschritte: (1) Vermischen von 75 bis 98 Mol%, vorzugsweise von 92 bis 96 Mol% ZnO-Pulverteilchen mit 2 bis 25 Mol% von geeigneten Teilchen eines modifizierenden Additiv-Verbindungspulvers, das dafür bekannt ist, dass es innerhalb des Körpers Nichtlinearität erzeugt, wie beispielsweise und vorzugsweise TiO₂, Ta₂O₅, FeO, In₂O₃, B₂O₃, Al₂O₃, SnO₂, Sn₃O₄, Mo₂O, SiO₂, BaO, SrO, PbO, NiO, CaO, MgO und CeF₃, oder, noch günstiger, Bi₂O₃, Co₃O₄, CoO, MnO, MnO₂, Cr₂O₃ und Sb₂O₃, oder auch deren Äquivalente oder Mischungen; (2) Hinzufügen der Teilchen-Mischung zu einer wässrigen Bindemittel-Lösung, die einen organischen, wasserlöslichen, vorzugsweise flüchtigen Binder umfasst, wie beispielsweise Polyvinylalkohol, sowie wahlweise ein organisches schmierendes Wachs, vorzugsweise Carbowachs, sowie Mischungen davon, um eine Aufschlammung zu schaffen.

Das Gewichtsverhältnis von gemischten festen Teilchen (ZnO und Additiv-Verbindung) zu dem Bindemittel liegt zwischen 100:1 und 100:10. Das Gewichtsverhältnis von gemischten festen Teilchen zu dem Schmiermittel, wenn dieses benutzt wird, liegt vorzugsweise zwischen 100:0,1 und 100:4; (3) Einbringen der Aufschlammung in eine Einrichtung zum gleichzeitigen Trocknen, Mischen und Agglomerieren der Teilchen und des Binders, wie beispielsweise in einen Gefrieretrockner oder, noch besser, in einen Sprühtrocken-Mischapparat. In beiden Fällen werden als Ergebnis dieses Verfahrensschrittes die Teilchen getrocknet, dann in grössere glatte, im wesentlichen kugelförmige agglomerierte Pulvermassen agglomeriert, wobei vorzugsweise zumindest 50 Gew.% der Agglomerats in einer Grösse zwischen 25 bis 500 Mikron vorliegt und der Binder in den Oxidteilchen gleichförmig verteilt ist, wobei diese Teilchen ultrahomogen gemischt sind; (4) Pressen des Pulvers, zweckmässig bei Drücken von 36 bis 1500 kg/cm², vorzugsweise bei Drücken von 72 bis 240 kg/cm², um einen konsolidierten Körper von im wesentlichen gleichförmiger Dichte zu schaffen; (5) Erhitzen des gepressten Körpers in zwei Stufen zur Bildung eines gesinterten Körpers, zuerst mit einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit, bei der sich das Bindemittel und das fakultative Schmiermittel langsam zersetzt und weg-brennt und, als zweiten Schritt, bei der Temperatur von 625 bis 1400 °C während einer Zeit, die ausreicht, um den Pulverkörper wirksam zu sintern.

ZnO und modifizierende Additive werden in den oben beschriebenen Proportionen als ein erster Verfahrensschritt gemischt, um ein gemischtes Oxidpulver zu bilden. Das ZnO und vorzugsweise auch die Oxidadditive haben vorzugsweise irreguläre Form mit durchschnittlichen Teilchengrössen von 0,01 bis 1,5 Mikron. Wenn das Teilchen eine unregelmässige oder rechteckige Form besitzt, wird als Durchmesser der Durchmesser eines Kreises gewählt, der um das Teilchen herum gelegt werden kann.

Diese Oxidmischung wird dann einer gemischten Bindemittel-Lösung hinzugefügt, die aus einer wässrigen Lösung von (1) einem vorzugsweise organischen, wasserlöslichen, flüssigen oder festen flüchtigen Bindemittel, beispielsweise Polyvinylalkohol, Glycerin, Triäthanolamin, Methylcellulose und Hydroxy-äthylcellulose, besteht, wobei Polyvinylalkohol mit einem Molekulargewicht von 10 000 bis 25 000 vorzuziehen ist, und gegebenenfalls (2) einem organischen flüchtigen Schmierwachs, wie beispielsweise Bienenwachs, Carnaubawachs, Paraffinwachs und vorzugsweise Carbowachs, ein festes wachsiges Polyäthylenglycol, sowie Mischungen dieser Bestandteile besteht. Dies liefert eine gemischte Oxid-Bindemittel-Aufschlammung, die an diesem Verfahrenspunkt Wachs einschliessen kann.

Gewöhnlich werden die festen gemischten Oxide (ZnO und

Additivoxide) 10 Gew% bis 50 Gew% der Aufschlammung ausmachen. Das Gewichtsverhältnis von gemischten Oxiden zum Binder liegt bei 100:1 bis 100:10. Bei weniger als einem Gewichtsteil Bindemittel pro 100 Gewichtsteilen gemischten Oxiden ergibt sich keine ausreichende Rohlings-Festigkeit nach der darauffolgenden Niederdruck-Pressung, so dass das Material nicht leicht zu handhaben ist. Diese minimale Menge an Binder ist kritisch bei der Bildung von grossen sphärischen Agglomeraten, die gute Fliess-, Scherungs- und Kompaktierungseigenschaften liefern und einen niedrigen Konsolidierungsdruck sowie die Benutzung von billigen Pressformen ermöglichen. Sie ist auch kritisch bei der Schaffung eines minimalen Dichtegradienten innerhalb des konsolidierten Körpers selbst nach Pressung in einer Niederdruck-Einachs-Pressen mit einfacher oder doppelter Aktion.

Bei mehr als 10 Gewichtsteilen Binder pro 100 Gewichtsteilen gemischten Oxiden wird der nachfolgende zweistufige Sinterungsschritt kompliziert, weil es sehr schwierig wird, allen flüchtigen Binder wegzubrennen, bevor der gepresste Körper vollständig gesintert ist.

Gewöhnlich führt eine normale, einfach oder doppelt wirkende einachsige Pressung von vorher nicht gleichzeitig getrocknetem, gemischtem und agglomeriertem Pulver aus ZnO + Additivoxid nach dem Stand der Technik zu einer Dichte, die von etwa 55% der theoretischen Dichte des einphasigen reinen ZnO am Ende des Körpers, wo die Presskolben in Kontakt treten, bis zu 35 bis 40% in der Mitte des Körpers variiert. Dieser starke Dichteunterschied durch den gepressten Körper hindurch trägt zu der Wahrscheinlichkeit von veränderlicher Materialdichte und veränderlichen elektrischen Eigenschaften des Endproduktes bei. Der Dichtegradient kann anhand von Probeschnitten an verschiedenen Teilen des Körpers gemessen werden.

Bei dem erfindungsgemässen Verfahren, bei dem eine Mischung aus ZnO + Additivoxid + Bindemittel, eine Mischungs-Agglomeration zur Herstellung von agglomeriertem Pulver bestimmter Grösse sowie Doppelsinterung angewendet werden, variiert die Dichte beispielsweise nur von ungefähr 55% der theoretischen Dichte am Ende des Körpers bis ungefähr 45% in der Mitte des Körpers. Dieser im wesentlichen gleichförmige und verminderte Dichtegradient beseitigt das Bedürfnis nach isostatischer oder hydrostatischer Pressung (mit dem versucht wird, den Gradienten zu vermindern), wobei der mit Einfach- oder Doppel-Wirkung einachsige gepresste Körper in einen flexiblen evakuierten Behälter angeordnet und dieser in eine druckübertragende Flüssigkeit angeordnet wird, wie beispielsweise in eine Mischung aus Wasser und Öl, wodurch dann ein gleichförmiger Druck von allen Seiten ausgeübt wird. Unnötig zu sagen, dass die Beseitigung des komplizierten Extra-Pressschrittes das erfindungsgemässe Verfahren ausserordentlich wirtschaftlich macht.

Zwar ist das Hinzufügen eines Schmierwachses zu der Aufschlammung nur fakultativ, doch verbessert dies die Fliess- und Scherungseigenschaften während des Pressens ganz bedeutend. Das Gewichtsverhältnis von gemischten festen Teilchen zu Schmiermittel, wenn dieses verwendet wird, liegt vorzugsweise im Bereich von 100:0,1 bis 100:4. Mehr als 4 Teile festes Schmiermittel pro 100 Teile gemischter fester Oxide macht den nachfolgenden zweifachen Sinterungsschritt komplizierter, weil es sehr schwierig ist, das gesamte Schmiermittel wegzubrennen, bevor der gepresste Körper vollständig gesintert ist.

In allen Fällen müssen sowohl das organische, wasserlösliche, vorzugsweise flüchtige Bindemittel als auch das organische, flüchtige Schmierwachs sich in Wasser zu dispergieren und eine Emulsion zu bilden vermögen und müssen sich vollständig zu zersetzen, zu verdampfen, zu oxidieren oder von dem gepressten Körper wegzubrennen vermögen bei Tempe-

raturen, die unterhalb der Temperatur des vollständigen Sinterns der gemischten Oxide liegt, und zwar zwischen 150 °C und 600 °C, wobei ein Gas gebildet wird und kein Rest-Kohlenstoff zurückgelassen wird, der für die elektrischen Eigenschaften des fertig gesinterten Körpers schädlich wäre. Zusätzlich sollten diese Materialien in der Lage sein, der Durchschnittstemperatur von 200 °C ohne Polymerisation zu widerstehen, das ist die Temperatur, die für Sprühtrocknung angewendet wird. Äquivalente Materialien zusätzlich zu den oben angeführten bevorzugten Materialien können vom Fachmann leicht ermittelt werden.

Beide genannten Materialien müssen minimale Wechselwirkung mit den in dem gemischten Oxidpulver vorhandenen Ionen zeigen, so dass die Aufschlammungs-Mischung nicht vor dem Misch-Agglomerierungsschritt geliert. Die Viskosität der Aufschlammungs-Mischung sollte ungefähr 3000 cp bei 25 °C nicht überschreiten, da ansonsten das Gefriertrocknungs- oder Sprühtrocknungs-Verfahren Schwierigkeiten bereiten würde. Beide dieser Materialien müssen selbstverständlich in der Lage sein, dem Pumpen und Atomisieren zu widerstehen, dem sie ausgesetzt sein mögen.

Die wässrige Mischung von ZnO, Additiv und Bindemittel wird vorzugsweise in einer Nassmühle ungefähr 1 bis 12 Stunden lang gemahlen und gemischt, gewöhnlich jedoch nur ungefähr 1 bis 4 Stunden lang in einer Mühle mit einem zylindrischen Aluminiummedium. Dies liefert ein schnelles Mischen und eine gerade ausreichend homogene Mischung mit einer Viskosität von 50 cp bis 3000 cp bei 25 °C. Nach dem Nassmühlen-Mischen wird die wässrige Mischung vorzugsweise in Bewegung gehalten, beispielsweise durch Rühren, um zu verhindern, dass sich die festen Teilchen absetzen.

Die wässrige Mischung wird dann in ein Sprühtrocknungs- oder Gefriertrocknungs-Gerät eingegeben, das wirksam das Wasser entfernt, Agglomeration der getrennten festen Oxidteilchen zu grösseren, glatten, im wesentlichen kugelförmigen Pulvermassen mit Grössen zwischen 0,5 und 500 Mikron verursacht und gleichförmig das Bindemittel verteilt. Es kann angenommen werden, dass in einem solchen Gerät das Trocknen, Mischen und Agglomerieren im wesentlichen gleichzeitig erfolgt. Bis zu 1000 Schlammteilchen können als Ergebnis der Binder-Hinzufügung zu der Aufschlammung sich zusammenschliessen und ein einziges, glattes, kugelförmiges Agglomeratteilchen bilden. Mit grösseren Agglomeratteilchen werden bessere Fliesseigenschaften erreicht, daher sollten zumindest 50 Gew% der agglomerierten Teilchen im Grössenbereich von 25 bis 500 Mikron liegen.

Eine Schrumpfung bei der Sinterung ist grösser bei Pulvern mit einer Verteilung der Teilchengrössen. Pulver mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse im Durchmesser von 1 bis 50 Mikron schrumpfen während der Sinterung um 21 bis 22%, während Pulver, die jeweils ungefähr 50 Gew% Teilchen mit einem Mikron Durchmesser und 50 Gew% Teilchen mit 50 Mikron Durchmesser aufweisen, um 23 bis 27% schrumpfen, wodurch eine gleichförmigere Dichte aufgrund des grösseren Teilchenkontaktes während der Sinterung sich ergibt.

Um die besten elektrischen Eigenschaften und auch die gleichförmigste Dichte zu erreichen, enthält das am günstigsten zu verwendende Pulver 20 bis 50 Gew% eines Agglomerats mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 0,5 bis 2,5 Mikron sowie 50 bis 80 Gew% eines Agglomerats mit einer durchschnittlichen Teilchengrösse von 25 bis 500 Mikron. Dies liefert ein ausserordentlich fließfähiges, leicht zu kompaktierendes Pulver, das ausserordentlich vorteilhafte Verdichtungseigenschaften während der Doppel-Sinterung besitzt.

Von den zwei Beispielen für geeignete Einrichtungen zur Wasserentfernung und Misch-Agglomerierung oder Misch-Granulierung (Gefriertrocknungs-Gerät und Sprühtrocknungs-Gerät) ist die letztere vorzuziehen, weil sie bequemer zu hand-

haben ist und weil mit diesem Gerät erfolgreiche Versuche vorliegen. Im allgemeinen wird in dem Gefriertrocknungs-Gerät die Aufschlammung unter Druck in ein kaltes (-70°C) Hexanbad gesprüht. Von den festen Kügelchen der Teilchen und der Eiskristalle wird Wasser in einem Gefriertrockner durch Sublimation entfernt. Die getrockneten Teilchen agglomerieren und bilden Massen von Kugelform als frei fließendes Pulver.

Beim Sprühtrocknen wird die Aufschlammung atomisiert und in einen heißen Luftstrom unter Druck eingespritzt. Wenn die Aufschlammung eine Viskosität von mehr als ungefähr 3000 cp bei 25°C besitzt, wird die Atomisierung schwierig. Einlass-Temperaturen können bei dem erfindungsgemässen Verfahren bis zu etwa 390°C betragen, ohne dass der Binder und das gegebenenfalls vorhandene Schmierwachs sich zersetzen, und zwar wegen der Anwesenheit von Wasser. Die Auslass-Temperaturen liegen im allgemeinen bei ungefähr 110°C . Die Durchschnitts-Temperatur in dem Gerät wird bei etwa 200°C liegen. Die atomisierte Aufschlammung bildet kugelförmige Tröpfchen bei der Einführung in die Kammer, das Wasser verdampft und die festen Kügelchen der Teilchen agglomerieren sich und bilden kugelförmige Massen als frei fließendes Pulver von Agglomeraten. Die Abfallgase werden entlüftet und die getrockneten agglomerierten Massen können zyklonisch in unterschiedliche Grössenanteile getrennt werden. Wenn unterschiedliche Anteile gesammelt werden, können sie nachfolgend etwa 0,5 bis 3 Stunden lang beispielsweise in einem Taumel-V-Mischer gemischt werden, um Homogenität des gemischten Pulvers sicherzustellen.

Sowohl das Verfahren der Sprühtrocknungs-Mischung als auch das der Gefriertrocknungs-Mischung sind wirksame Mittel zur Verdampfung des Wassers und zur gleichförmigen Verteilung der Oxidteilchen und des organischen Binders innerhalb der agglomerierten glatten, kugelförmigen Massen. Beide Apparattypen sind bekannt, es sei beispielsweise auf Ceramic Bulletin, Band 53, Nr. 3 (1974), Seiten 232 bis 233, sowie auf die Nr. 5 (1974), Seiten 421 bis 424 sowie auf die Nr. 12 (1974), Seiten 850 bis 852 verwiesen.

Das trockene gemischt-agglomerierte Material wird als nächstes als frei fließendes Pulver in eine geeignete Pressform geschüttet. Es wird dann gepresst, wobei eine Presse mit einachsiger Pressform und Stempel benutzt wird, wobei vorzugsweise bei Drücken von 72 kg/cm^2 bis 240 kg/cm^2 gepresst wird, obwohl auch Drücke bis herab zu 36 kg/cm^2 anwendbar sind. Die Benutzung des Binders und der besonderen Grössenverteilung des Agglomerats liefert ein Pulver mit guten Fließ-, Scheurungs- und Kompaktierungs-Eigenschaften, und die Hinzufügung des wahlweisen Schmiermittels verbessert noch diese Eigenschaften.

Die Benutzung des Binders zur Ermöglichung grosser Agglomeratmassen, die das Pulver ausmachen, ist hauptsächlich verantwortlich für die Zulässigkeit der Niederdruckpressung und ermöglicht die Anwendung von billigen Graphit- oder Stahlformen, anstelle von mit Karbid beschichteten Spezial-Stahlformen. Die Benutzung des Binders liefert einen gepressten Körper mit ausreichender «grüner Festigkeit», so dass die Rohlinge in einem kommerziellen Verarbeitungsgang vor der Sinterung gehandhabt werden können. Natürlich können auch höhere Drücke, bis zu 1500 kg/cm^2 , benutzt werden.

Der Binder ermöglicht eine leichte Kompaktierung des Pulvers und liefert eine im wesentlichen gleichförmige Dichte, d. h. eine Dichte, die durch den gepressten Körper hindurch sich nicht mehr als 10% ändert. Nach dem Pressen variiert im allgemeinen die Dichte an den gepressten Enden des Körpers zwischen 50 und 60% der theoretischen Dichte des einphasigen reinen ZnO. Wenn die Dichte am Ende des Körpers 55% beträgt, liegt die Dichte in der Mitte des Körpers zwischen 55 und 45%.

Schliesslich wird das gepresste Pulver einem im wesentli-

chen zweistufigen Erwärmungsprozess ausgesetzt. Der gepresste Körper wird in einen geeigneten Ofen oder eine andere Erhitzungseinrichtung gestellt und zuerst auf eine Temperatur gebracht, die die gemischten Oxide nicht vollständig sintert, gewöhnlich zwischen 25 und 600°C für eine Zeit, die ausreicht, um allen flüchtigen Binder und gegebenenfalls das flüchtige Schmiermittel langsam zu zersetzen, wegzubrennen und zu beseitigen, und keinen elektrisch leitenden Kohlenstoff-Rest zurückzulassen. Während dieses Verfahrensschrittes tritt ein geringes Sintern auf, das jedoch nicht ausreicht, um den Binder oder das wahlweise Schmiermittel innerhalb des Körpers einzuschliessen, bevor der Binder oder das Schmiermittel verdampft sind. Dieser Verfahrensschritt wird gewöhnlich 10 bis 35 Stunden in Anspruch nehmen, mit einer Temperatur-Anstiegsrate von 10 bis 45°C pro Stunde. Schnellere Anstiegsraten als 45°C pro Stunde können zu Rissen innerhalb des fertigen Körpers führen. Die meisten verwendbaren Binder und Schmiermittel brennen bei Temperaturen zwischen 200 und 400°C weg.

Als zweiter Verfahrensschritt wird der Pulverkörper schliesslich auf eine Temperatur und für eine Zeit gebraucht, die ausreichen, um die Pulvermassen vollständig miteinander zu versintern, um einen homogenen gesinterten ZnO-Körper zu bilden. Diese Temperatur liegt zwischen 625 und 1400°C , vorzugsweise zwischen 900 und 1200°C . In dem zweiten Verfahrensschritt wird der gepresste Körper vorzugsweise mit einer Temperatur-Anstiegsgeschwindigkeit zwischen 75 und $150^{\circ}\text{C}/\text{Stunde}$ erhitzt.

Das Endprodukt wird im allgemeinen erheblich schrumpfen und eine Dichte an den Enden besitzen, die zwischen 85 und 98% der theoretischen Dichte des einphasigen reinen ZnO liegt. Die Dichte wird im wesentlichen innerhalb der Masse gleichförmig sein, d. h. die Dichte wird nicht mehr als 10%, vorzugsweise nicht mehr als ungefähr 5% innerhalb des gepressten gesinterten Körpers variieren. Wenn die Dichte am Ende des Körpers 95% beträgt, liegt die Dichte in der Mitte des Körpers bei 95 bis 85%, gewöhnlich zwischen 95 und 92%. Bei Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens können Körper mit Durchmessern von mehr als 5 cm und Dicken von mehr als 6,4 mm leicht hergestellt werden, die für Blitzableiter besonders nützlich sind.

Fig. 1 zeigt das erfindungsgemässe Verfahren als Flussdiagramm. Fig. 2 ist eine Querschnittsansicht durch einen Blitzableiter 20, der als charakteristisches Element zumindest einen hinsichtlich der Spannung nicht-linearen, vor dem Spannungsschlag schützenden Widerstandskörper gemäss der Erfindung als Blitzableiter-Bauelement 21 umfasst, eingehüllt in einen Porzellan-Isolator 22 mit zugehörigem Leitungs-Anschluss 23. Als nicht-linearer Widerstand können erfindungsgemäss hergestellte gesinterte Körper an gegenüberliegenden Flächen mittels Abriebpulver geläppt und mit Elektroden versehen werden, die mittels jedes geeigneten Verfahrens, wie beispielsweise Silberfarbe oder Vakuumverdampfung oder Flammenaufsprühung eines Metalls aufgebracht werden, wobei als Metall beispielsweise Al oder Sn verwendet werden kann.

In dem gesinterten Körper werden die gesinterten polykristallinen ZnO-Kristalle mit den zweitphasigen Oxidadditiven beschichtet und gebunden. Diese Additiooxide bewirken die Erzeugung einer elektrischen Nicht-Linearität vollständig innerhalb der Masse des Körpers. Die Spannungs-Begrenzungseigenschaften dieser Spannungsschlag-Schutzmaterialien beruht vermutlich auf dem Charakter der Kristallgrenzen innerhalb der Masse bzw. innerhalb des Körpers des Materials, die bei niedrigen Spannungen nahezu isolierend sind und bei einer hohen Spannung leiten. Somit verändert das Aufdrücken einer Spannung den Widerstand in der Weise, dass statt einer linearen Funktion zwischen Strom (I) und Spannung (V) – ohmsches Gesetz – eine Funktion entsteht, die die Form einer

Exponentialfunktion $I \sim V^\alpha$ besitzt, wobei α , der nicht-ohmsche Exponent, ein Mass für die Nicht-Linearität ist und einen Wert grösser als Eins besitzt. Das Endprodukt gemäss der Erfindung besitzt ein hohes Ausmass an Nicht-Linearität, wobei α grösser als 25 ist, wenn das Material einem Spannungsschoss ausgesetzt wird. Die Spannung bei Beginn der Nicht-Linearität kann als Durchbruchspannung (BOV) bezeichnet werden.

Die Erfindung wird nun anhand von folgenden Beispielen noch näher erläutert:

Beispiel 1

Eine 100-g-Zusammensetzung ZnO wurde dadurch hergestellt, dass 87,68 g (95 Mol%) von ZnO (Reagenzqualität), 5,62 g (1 Mol%) Bi₂O₃ (Reagenzqualität), 0,85 g (1 Mol%) CoO (Reagenzqualität), 0,80 g (1 Mol%) MnO (Reagenzqualität), 1,72 g (1 Mol%) Cr₂O₃ (Reagenzqualität) und 3,31 g (1 Mol%) Sb₂O₃ (Reagenzqualität) gemischt wurden. Dies lieferte eine Zusammensetzung von 95 Mol% ZnO und 5 Mol% additiver Oxide. Sowohl ZnO als auch die Additioxide besaßen eine durchschnittliche Teilchengrösse zwischen etwa 0,05 Mikron und etwa 1,0 Mikron und waren von irregulärer, im allgemeinen rechteckiger Blockform.

Eine Bindemittel-Lösung wurde hergestellt, indem 3 g fester Polyvinylalkohol-Binder mit einem Molekulargewicht von etwa 13 000 bis 15 000 und 0,5 g eines festen Polyäthylenglykol-Wachses mit einem Molekulargewicht von ungefähr 150 bis 250 (von der Union Carbide unter dem Handelsnamen Carbowax vertrieben) gemischt und in 240 g Wasser gelöst wurden.

Die Zusammensetzung ZnO + additiver Oxide wurde zu der Bindemittel-Lösung hinzugefügt, um eine gemischte Oxid-Binder-Schmiermittel-Aufschlämmung zu erhalten, die etwa 29 Gew% Oxide enthielt. Das Gewichtsverhältnis von gemischten festen Oxidteilchen zu Binder betrug 100:3 und das Gewichtsverhältnis von gemischten festen Oxidteilchen zu Schmiermittel betrug 100:0,5. Das flüchtige (zu entfernende) Bindematerial besaß eine Zersetzungstemperatur zwischen 210 und 250 °C und das flüchtige Schmiermittel besaß eine Zersetzungstemperatur, die zwischen 265 und 305 °C lag. Die Aufschlämmung wurde zwei Stunden lang in einer Kugelmühle mit einem zylindrischen Aluminamedium gemischt. Die sich ergebende Aufschlämmung gelierte nicht, zeigte eine gute Homogenität, besaß eine spezifische Schwere von 1,34 und eine Viskosität von 360 cp und 25 °C, wobei ein Brookfield Spindle Viscosimeter benutzt wurde. Die Aufschlämmung wurde in eine Nalgen(Polyäthylen)-Trommel entleert, die mit einem Rührer ausgestattet war, und die Aufschlämmung wurde durch Röhren fortlaufend in Bewegung gehalten.

Ein Nichols-Sprühtrockner mit einer Schraubenzuführungs-Pumpe wurde zunächst für zwei Stunden in Betrieb gesetzt, wobei Wasser als Zuführmaterial benutzt wurde, um die Betriebs-Stabilisierung zu vervollständigen. Das Wasser wurde dann abgestellt und die oben beschriebene Aufschlämmung in den Sprühtrockner mit einer konstanten Zuführrate (Anzeigeeinstellung 5 $\frac{1}{3}$) gepumpt, mit einem Atomisierungsdruck von etwa 3,8 kg/cm². Die Brenntemperatur betrug 900 °C, was zu einer Einlasstemperatur von 390 °C und einer Auslasstemperatur von 125 °C führte.

In diesem Sprühtrocknungs-Verfahrensschritt wird die Aufschlämmung schnell erhitzt, das Wasser verdampft, Oxide, Binder und Wachs werden ultrahomogen gemischt und die diskreten irregulären Teilchen agglomerierten und bildeten grosse, glatte, kugelförmige Agglomerate in der Form von frei fließendem Pulver. Das frei fließende Pulver wurde in zwei getrennten Fraktionen gesammelt - einer Zyklonfraktion (ungefähr 43 Gew% mit einem Durchschnitts-Durchmesser von 0,5 bis 1,0 Mikron) und einer Kammerfraktion (ungefähr 57 Gew% mit einem Durchschnitts-Durchmesser von 50 bis 60 Mikron). Somit können in der Kammerfraktion Teilchen in einer Anzahl

von 500 bis 1000 sich zusammenballen, um ein einziges sprühgetrocknetes Agglomerat von Kugelform zu bilden.

Das sprühgetrocknete Pulver wurde unter einem 200fach vergrößerndem Mikroskop untersucht und die Massen mit Kugelform beider Fraktionen beobachtet. Die Flieseigenschaften einer jeden Fraktion wurden dadurch ermittelt, dass das Fließen des Pulvers auf der inneren Oberfläche eines Glasbehälters beobachtet wurde, während dieser langsam gedreht wurde. Das Kammerpulver mit grösserem Durchmesser besaß die besseren Flieseigenschaften.

Differentielle thermische Analyse (DTA) bei 10 °C/Minute in Luft und thermogravimetrische Analyse (TGA) wurden für beide Fraktionen durchgeführt. Diese Untersuchungen zeigten ähnliche Eigenschaften, die indirekt zeigten, dass der organische Binder gleichförmig verteilt war, unabhängig von der Grösse des sprühgetrockneten Pulvers. Die exakte Temperatur, bei der ein Wegbrennen auftrat, war 230 °C für den Binder und 285 °C für das Wachs. Die DTA-Daten wurden substantiiert durch Gewichtsverlust-Daten bei den TGA-Untersuchungen, die zeigten, dass der hauptsächlich Gewichtsverlust zwischen 200 °C und 400 °C auftritt. Die Höhe des Gewichtsverlustes beträgt ungefähr 2,5 bis 3% in guter Übereinstimmung mit der hinzugefügten Binder- und Wachsmenge. Bevor das Pulver benutzt wird, wurden die zwei getrennten Fraktionen eine Stunde lang gemischt, wobei ein taumelnder V-Mischer aus rostfreiem Stahl verwendet wurde, um Homogenität des gemischten Pulvers sicherzustellen. Dies lieferte eine Pulver, bei dem zumindest die Hälfte des Agglomerates einen Durchschnitts-Durchmesser von über 25 Mikron aufwies.

Das gemischt agglomerierte Pulver wurde in eine gewöhnliche Stahlform gegossen, die ungefähr 3,8 cm Durchmesser besaß. Um die BOV-Werte leichter ermitteln zu können, wurden sehr dünne zylindrische Scheiben hergestellt, indem übliche doppelwirkende Pressung (schwimmende Pressform) bei 214 kg/cm² angewendet wurde. Das agglomerierte Pulver wurde während der Kompaktierung geschert und gebrochen. Während des Pressens traten keine Schwierigkeiten auf. Die «grünen» zylindrisch gepressten Körper wurden aus der Pressform leicht entfernt. Die Körper waren stark konsolidiert und konnten leicht gehandhabt werden, wodurch die ausgezeichnete «grüne Festigkeit» demonstriert wurde. Die Körper besaßen eine Dichte von etwa 55%, wobei die Dichte über die Dicke des Körpers gleichförmig zu sein schien.

Die gepressten zylindrischen Scheiben wurden dann in einen elektrisch erhitzten Burrell-Röhrenofen gestellt, der eine offenendige, im Querschnitt rechteckige hohe Aluminaröhre aufwies, die eine Erhitzungszone von etwa 15,24 cm Länge einschloss. Der gepresste Körper wurde in einen refraktorisches Behälter aus Zirkon auf ein Zirkonia-Gitter von 50 bis 100 Mesh (0,3 bis 0,15 mm Ø) gelegt. Die Temperatur des Ofens wurde von 25 °C auf 288 °C erhöht, mit einer Temperatur-Erhöhrungsrate von 24 °C/Stunde, und bei der letztgenannten Temperatur 14 Stunden lang gehalten, um eine langsame Zersetzung, Verbrennung und Entfernung des gesamten flüchtigen Binders und Wachses aus der gepressten Scheibe zu ermöglichen. Es ist wichtig, Binder und Wachs in dem anfänglichen Erwärmungs-Verfahrensschritt wegzubrennen. Als zweiter Erwärmungs-Verfahrensschritt wurde die Temperatur dann schnell auf 1100 °C mit einer Temperatur-Erhöhrungsrate von etwa 120 °C/Stunde angehoben und auf dieser Temperatur 2 Stunden lang gehalten, um eine vollständige Sinterung des keramischen Körpers zu ermöglichen.

Nach der Wärmebehandlung wurde die Probe einer leichten Oberflächen-Schleifung unterzogen, gewogen und ihre Abmessungen festgestellt. Der Durchmesser betrug etwa 2,84 cm, die Höhe war etwa 0,58 cm, wodurch eine Schrumpfung im Durchmesser von etwa 25% sich zeigte. Das Gewicht betrug 19 g und die Dichte betrug 5,2 g/cm³. Die Probe besaß

eine Dichte von etwa 95% und erschien vollständig homogen und fast vollständig gleichförmig hinsichtlich der Dichte durch die Körperdicke, mit einer offensichtlichen Variation von ungefähr 5%. Dies lieferte einen hinsichtlich der Spannung nicht-linearen Widerstand mit extrem gleichförmiger Dichte, der für die Anwendung als Blitzableiter-Bauteil nützlich ist.

Die gepresste, dünne, gesinterte Scheibe wurde einem elektrischen Gleichstrom-Test unterworfen, um die Überschlagnungsspannung (BOV) aufzuzeichnen. Die Probe wurde zwischen Kupferelektroden angeordnet und mittels einer Gleichstrom-Versorgungsquelle mit einer Spannungskapazität zwischen 300 und 3000 V und einem Nennstrom von 25 mA eine Spannung angelegt. Zu Beginn ergab sich ein langsamer Anstieg des Stromes, wodurch angezeigt wurde, dass der ZnO-Körper nahezu als Isolator wirkte. Bei einer Durchbruch-Spannung von 4,9 kV/cm stieg der Strom jedoch plötzlich an, wodurch angezeigt wurde, dass der ZnO-Körper nunmehr als ein Leiter wirkte. Der Nicht-Linearitäts-Koeffizient α wurde auf etwa 25 geschätzt, so dass die Anwendung bei Blitzableitern besonders günstig ist. Ähnliche Werte können auf für grössere Proben erwartet werden.

Bei sprühgetrocknetem Pulver als Ausgangsmaterial scheinen kaum Grenzen hinsichtlich der Grösse der Probe vorzuliegen. Da das Pulver bei Drücken von so niedrigen Werten wie 214 kg/cm² mit ausgezeichneter Gleichförmigkeit leicht gepresst werden kann, können sehr billige Pressformen zur Herstellung der Proben verwendet werden, wie weiter unten noch gezeigt wird.

Unter Anwendung des oben beschriebenen Vorgehens und unter Benutzung des gleichen Pressdruckes und des sprühgetrockneten Pulvers wurden Scheiben mit einem Durchmesser von 7,7 cm und 1,1 cm Dicke von ausgezeichneter Homogenität und Gleichförmigkeit hergestellt. In ähnlicher Weise unter Verwendung des gleichen Verfahrens und Pulvers, aber einer unterschiedlichen Pressform wurde eine sehr grosse Scheibe (Durchmesser 15,2 cm, Dicke 2,5 cm) von ausgezeichneter Homogenität und Gleichförmigkeit hergestellt, wobei eine billige Graphit-Pressform verwendet und eine herkömmliche doppelt wirkende einachsige Pressung (schwimmende Pressform) bei nur 72 kg/cm² angewendet wurde.

Bei einer anderen Pressung, wobei das gleiche Vorgehen angewendet wurde, wie es oben beschrieben wurde, und wobei auch der gleiche Pressdruck benutzt wurde, jedoch statt dem CoO 1 Mol% Co₃O₄ und statt dem MnO 1 Mol% MnO₂ zur Anwendung kam, wurden sehr dicke Scheiben (Durchmesser

5,1 cm, Dicke 10,2 cm) von ausgezeichneter Homogenität und Gleichförmigkeit hergestellt, wobei übliche doppeltwirkende einachsige Pressung bei 214 kg/cm² zur Anwendung kam. Die Dichte des Körpers betrug etwa 9,3% mit einer Variation von weniger als ungefähr 10% von Ende zu Ende durch den Körper hindurch. Die Möglichkeit, Körper von dieser Dicke herzustellen, ist besonders wichtig für wirtschaftliche Produktion, da weniger zeitraubende Zyklen von Mischung, Agglomeration, Pressung, Sinterung erforderlich sind, um die gleiche Anzahl von Blitzableiter-Komponenten herzustellen, da die dicken Scheiben einfach in vier oder mehr Scheiben von geringerer Dicke zerschnitten werden können.

Die anderen Additioxide, Binder und Schmierwaxse, wie auch die Benutzung von Gefriertrocknungs-Verfahren zur Misch-Agglomeration wären in gleicher Weise geeignet, um homogene, gesinterte ZnO-Körper gemäss der Erfindung herzustellen. Wird das Schmierwaxse weggelassen, ergibt sich trotzdem noch ein nützlicher gesintertes ZnO-Körper von im wesentlichen gleichförmiger Dichte, solange nur der Binder benutzt wird. Da die herkömmliche Grösse für die gestapelten Komponentenscheiben, die bei Blitzableitern des mittleren Bereiches benutzt werden, ungefähr bei Durchmessern von 10 cm und Dicken von 3,8 cm liegen, ist dieses Verfahren wegen seiner niedrigen Herstellungskosten besonders geeignet.

Beispiel 2

Als Vergleichs-Beispiel wurde eine ZnO-Zusammensetzung von 100 g hergestellt aus 95 Mol% ZnO und jeweils 1 Mol% von Bi₂O₃, CoO, MnO, Cr₂O₃ und Sb₃O₃, wie bei Beispiel 1, jedoch wurde kein Binder und kein Schmierwaxse hinzugefügt. Die ZnO-Zusammensetzung wurde dann 24 Stunden lang mit einem Alumina-Medium in einer Kugelmühle gemahlen. Das sich ergebende Pulver besass trotz der langen Nass-Mahlung nicht die freie Fliesseigenschaft des sprühgetrockneten Pulvers des Beispiels 1.

Nach einer mechanischen Mischung wurde die ZnO-Zusammensetzung dann in eine doppelt wirkende einachsige Presse getan und wie bei Beispiel 1 gepresst. Die Scheibe besass nicht die «grüne Festigkeit», Homogenität oder gleichförmige Dichte der sprühgetrocknet gemischten, gepressten Scheibe von Beispiel 1. Um den Dichtegradienten des Pulvers in geeigneter Weise zu konsolidieren und zu vermindern, war eine weitere Pressform-Pressung in einer isostatischen Umgebung als eine endgültige Pressung bei etwa 2140 kg/cm² erforderlich.

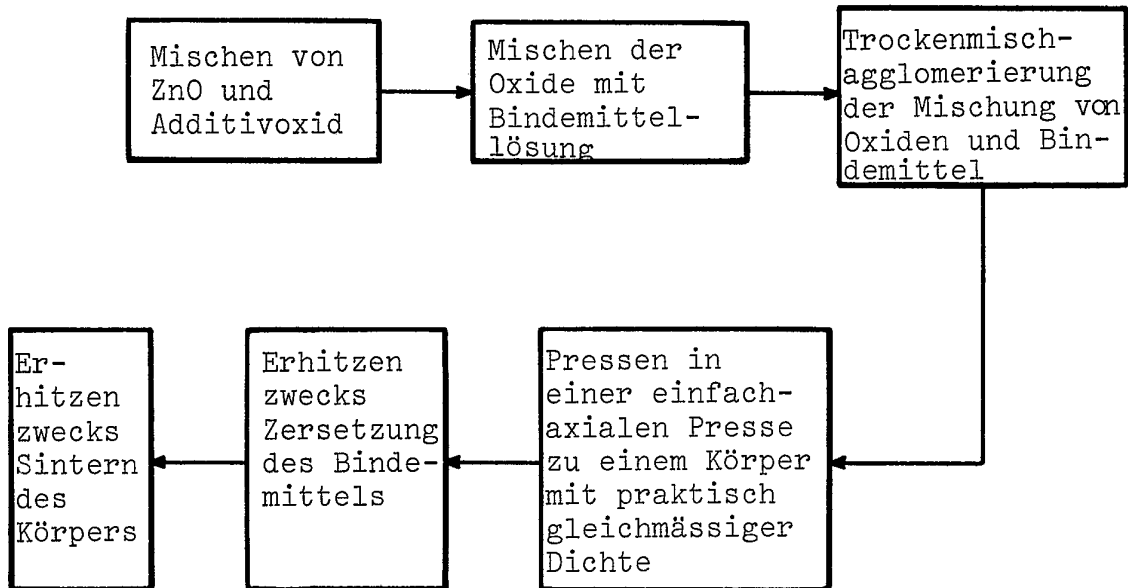


FIG. 1

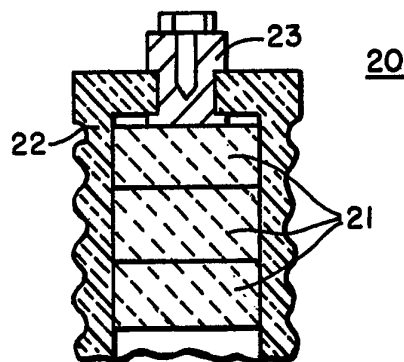


FIG. 2