



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

**(12) PATENTSCHRIFT A5**

(11).

**630 486**

(21) Gesuchsnummer: 14225/76

(73) Inhaber:  
Westinghouse Electric Corporation,  
Pittsburgh/PA (US)

(22) Anmeldungsdatum: 11.11.1976

(72) Erfinder:  
Tapan K. Gupta, Monroeville/PA (US)  
William D. Straub, Pittsburgh/PA (US)

(24) Patent erteilt: 15.06.1982

(74) Vertreter:  
A. Braun, Braun, Héritier, Eschmann AG,  
Patentanwälte, Basel

**(54) Verfahren zur Herstellung eines Widerstandskörpers.**

(57) Ein homogener, gesinterter Widerstandskörper, welcher nicht-lineare Stromspannungs-Kennlinien aufweist, wird hergestellt durch (A) Aufschlämmen von ZnO und einer Additiv-Verbindung, welche Nicht-Linearität zu erzeugen vermag, vorzugsweise andere Oxide wie Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, MnO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit einer wässrigen Lösung eines organischen Bindemittels, das sich zwischen 150 und 600°C zersetzt, (B) gleichzeitiges Trocknen, Mischen und Agglomeration der Aufschlämmung, (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 Festeilchen-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-Aufschämmung zu erhalten,

(B) gleichzeitiges Trocknen, Mischen und Agglomerationen der Aufschämmung 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 TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ba<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, MoO<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, BaO, SrO, PbO, NiO, CaO, MgO, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, MnO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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/cm<sup>2</sup> 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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, MnO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 Agglomeration zu erreichen, und dass in dem Press-Verfahrensschritt ein Druck von 72 bis 240 kg/cm<sup>2</sup> angewendet wird.

15 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 25 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 30 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 35 ihre Nicht-Linearität aufgrund des Kontaktes zwischen den einzelnen Körnern von SiC oder ZnO besitzen, d. h. vollständig aufgrund von elektrischen Erscheinungen innerhalb des Körperraufbaues.

Die nicht-linearen Einrichtungen auf ZnO-Basis wurden 40 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 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO und MnO gemischt, um eine homogene 45 Mischung zu erzeugen. Ein Bindemittel, wie beispielsweise Wasser oder Polyvinylalkohol kann hinzugefügt werden. Die Mischung wurde dann bei einem Druck von ungefähr 340 kg/cm<sup>2</sup> geformt und in einem einzigen Schritt bei 1000 bis 1450 °C 1 bis 3 Stunden lang gesintert, wodurch Scheiben mit 50 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 CfF<sub>3</sub> in einer nassen Mühle, um eine extrem homogene Mischung zu erzeugen, zu der ein Bindemittel hinzugefügt werden könnte. Die Mischung wurde 55 dann bei 250 kg/cm<sup>2</sup> 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 60 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 65 elektrischen Eigenschaften von der gründlichen Mischung der Bauteil-Pulver abhängt. Es wurde gefunden, dass dann, wenn die Ingredienzen 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/cm<sup>2</sup> bis 2140 kg/cm<sup>2</sup>, 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 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO oder ZnO mit Polyvinylalkohol als Bindemittel und unter Verwendung von Sprühtrocknungs-Verfahren hergestellt wurden. Nach der Nassmahlung von Oxid und Bindemittel wurde die Schlämung 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/cm<sup>2</sup>, 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 erfindungsgemässen 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-Aggomeratione innerhalb eines bestimmten Teilchengrösse-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-Aggomerationen-Verarbeitung ermöglicht eine Niedrig-druck-Konsolidierung, d. h. eine Konsolidierung bei einem

Druck von 72 bis 240 kg/cm<sup>2</sup>, einen verbesserten gepressten Rohling und eine wesentliche Verminderung des Dichte-Gradienten innerhalb des Körpers.

Das Verfahren zur Herstellung des ZnO-Körpers umfasst 5 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 TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, FeO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, Sn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mo<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub>, BaO, SrO, PbO, NiO, CaO, MgO und CeF<sub>3</sub>, oder, noch günstiger, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CoO, MnO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, oder auch deren Äquivalente oder Mischungen; (2) Hinzufügen der Teilchen-Mischung zu einer wässrigen 15 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 Aufschlämzung zu schaffen.

20 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 Aufschlämung in eine Einrichtung zum gleichzeitigen Trocknen, Mischen und Agglomerieren der Teilchen und des Binders, wie beispielsweise in einen Gefriertrockner 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 35 Teilchen ultrahomogen gemischt sind; (4) Pressen des Pulvers, zweckmässig bei Drücken von 36 bis 1500 kg/cm<sup>2</sup>, vorzugsweise bei Drücken von 72 bis 240 kg/cm<sup>2</sup>, um einen konsolidierten Körper von im wesentlichen gleichförmiger Dichte zu schaffen; (5) Erhitzen des gepressten Körpers in zwei Stufen 40 zur Bildung eines gesinterten Körpers, zuerst mit einer Temperaturerhöhungsgeschwindigkeit, bei der sich das Bindemittel und das fiktive Schmiermittel langsam zersetzt und wegbrennt und, als zweiten Schritt, bei der Temperatur von 625 bis 1400 °C während einer Zeit, die ausreicht, um den Pulverkörper 45 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 50 irreguläre Form mit durchschnittlichen Teilchengrösse 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.

55 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 Hydroxyäthylcellulose, 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-Aufschlämung, die an diesem Verfahrenspunkt Wachs einschliessen kann.

Gewöhnlich werden die festen gemischten Oxide (ZnO und

Additivoxide) 10 Gew% bis 50 Gew% der Aufschlämmung 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-Presse 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, gemischem und agglomeriertem Pulver aus ZnO + Additivoxid nach dem Stand der Technik zu einer Dichte, die von etwa 55% der theoretischen Dichte des einphasigen puren 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 einachsig 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 erfindungsgemässen Verfahren ausserordentlich wirtschaftlich macht.

Zwar ist das Hinzufügen eines Schmierwachses zu der Aufschlämmung nur fakultativ, doch verbessert dies die Fliess- und Scherungs-Eigenschaften 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 Sinters 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 Aufschlämmungs-Mischung nicht vor dem Misch-Agglomerationsschritt geliert. Die Viskosität der Aufschlämmungs-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 Aluminiamedium. 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 Röhren, 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 Agglomieren im wesentlichen gleichzeitig erfolgt. Bis zu 1000 Schlämmpartikel können als Ergebnis der Binder-Hinzufügung zu der Aufschlämmung sich zusammenschliessen und ein einziges, glattes, kugelförmiges Agglomeratteilchen bilden. Mit grösseren Agglomeratteilchen werden bessere Fliess-eigenschaften 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 Teilchenkontakte 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-Agglomeration 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 Aufschämmung unter Druck in ein kaltes ( $-70^{\circ}\text{C}$ ) Hexanbad gesprührt. Von den festen Kugelchen 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 Aufschämmung atomisiert und in einen heissen Luftstrom unter Druck eingespritzt. Wenn die Aufschämmung eine Viskosität von mehr als ungefähr 3000 cp bei  $25^{\circ}\text{C}$  besitzt, wird die Atomisierung schwierig. Einlass-Temperaturen können bei dem erfindungsgemässen Verfahren bis zu etwa  $390^{\circ}\text{C}$  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  $110^{\circ}\text{C}$ . Die Durchschnitts-Temperatur in dem Gerät wird bei etwa  $200^{\circ}\text{C}$  liegen. Die atomisierte Aufschämmung bildet kugelförmige Tröpfchen bei der Einführung in die Kammer, das Wasser verdampft und die festen Kugelchen 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  $72\text{ kg/cm}^2$  bis  $240\text{ kg/cm}^2$  gepresst wird, obwohl auch Drücke bis herab zu  $36\text{ kg/cm}^2$  anwendbar sind. Die Benutzung des Binders und der besonderen Grössenverteilung des Agglomerats liefert ein Pulver mit guten Fliess-, Scherungs- 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  $1500\text{ kg/cm}^2$ , 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  $\text{ZnO}$ . 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  $600^{\circ}\text{C}$  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 eine 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  $45^{\circ}\text{C}$  pro Stunde. Schnellere Anstiegsraten als  $45^{\circ}\text{C}$  pro Stunde können zu Rissen innerhalb des fertigen Körpers führen. Die meisten verwendbaren Binder und Schmiermittel brennen bei Temperaturen zwischen 200 und  $400^{\circ}\text{C}$  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  $\text{ZnO}$ -Körper zu bilden. Diese Temperatur liegt zwischen  $625$  und  $1400^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise zwischen  $900$  und  $1200^{\circ}\text{C}$ . In dem zweiten Verfahrensschritt wird der gepresste Körper vorzugsweise mit einer Temperatur-Anstiegs geschwindigkeit zwischen 75 und  $150^{\circ}\text{C/Stunde}$  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  $\text{ZnO}$  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 erfindungsgemäss Verfahren als Flussdiagramm. Fig. 2 ist eine Querschnittsansicht durch einen Blitzableiter 20, der als charakteristisches Element zum mindesten einen hinsichtlich der Spannung nicht-linearen, vor dem Spannungsstoss 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 Flammen-aufsprühung eines Metalls aufgebracht werden, wobei als Metall beispielsweise Al oder Sn verwendet werden kann.

In dem gesinterten Körper werden die gesinterten polykristallinen  $\text{ZnO}$ -Kristalle mit den zweit-phasigen Oxidadditiven beschichtet und gebunden. Diese Additivoxide bewirken die Erzeugung einer elektrischen Nicht-Linearität vollständig innerhalb der Masse des Körpers. Die Spannungs-Begrenzungseigenschaften dieser Spannungsstoss-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) - ohm-sches Gesetz - eine Funktion entsteht, die die Form einer

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

Die Erfahrung 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%) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Reagenzqualität), 0,85 g (1 Mol%) CoO (Reagenzqualität), 0,80 g (1 Mol%) MnO (Reagenzqualität), 1,72 g (1 Mol%) Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Reagenzqualität) und 3,31 g (1 Mol%) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Reagenzqualität) gemischt wurden. Dies lieferte eine Zusammensetzung von 95 Mol% ZnO und 5 Mol% additiver Oxide. Sowohl ZnO als auch die Additivoxide 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-Aufschämmung 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) Bindermaterial besass eine Zersetzungstemperatur zwischen 210 und 250 °C und das flüchtige Schmiermittel besass eine Zersetzungstemperatur, die zwischen 265 und 305 °C lag. Die Aufschämmung wurde zwei Stunden lang in einer Kugelmühle mit einem zylindrischen Aluminamedium gemischt. Die sich ergebende Aufschämmung 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 Aufschämmung wurde in eine Nalgen(Polyäthylen)-Trommel entleert, die mit einem Rührer ausgestattet war, und die Aufschämmung wurde durch Röhren fortlaufend in Bewegung gehalten.

Ein Nichols-Sprühgetrockner 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 Aufschämmung in den Sprühgetrockner mit einer konstanten Zuführrate (Anzeige-Einstellung 5 1/3) gepumpt, mit einem Atomisierungsdruck von etwa 3,8 kg/cm<sup>2</sup>. Die Brennertemperatur betrug 900 °C, was zu einer Einlasstemperatur von 390 °C und einer Auslasstemperatur von 125 °C führte.

In diesem Sprühgetrocknungs-Verfahrensschritt wird die Aufschämmung schnell erhitzt, das Wasser verdampft, Oxide, Binder und Wachs werden ultrahomogen gemischt und die diskreten irregulären Teilchen agglomerieren 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 5 Kugelform beider Fraktionen beobachtet. Die Fliessenschaften 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 10 die besseren Fliessenschaften.

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 hauptsächliche 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 25 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) 30 bei 214 kg/cm<sup>2</sup> 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 40 konnten leicht gehandhabt werden, wodurch die ausgezeichneten «grüne Festigkeit» demonstriert wurde. Die Körper besasssen eine Dichte von etwa 55%, wobei die Dichte über die Dicke des Körpers gleichförmig zu sein schien.

Die gepressten zylindrischen Scheiben wurden dann in 45 einen elektrisch erhitzen 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 refraktorischen Behälter aus Zirkon auf ein Zirkonia-Gitter von 50 bis 50 100 Mesh (0,3 bis 0,15 mm Ø) gelegt. Die Temperatur des Ofens wurde von 25 °C auf 288 °C erhöht, mit einer Temperatur-Erhöhungsrage 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-Erhöhungsrage von 60 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 65 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/cm<sup>3</sup>. Die Probe besass

eine Dichte von etwa 95% und erschien vollständig homogen und fast vollständig gleichförmig hinsichtlich der Dichte durch die Körpedicke, 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 Überschlag-Spannung (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  $\alpha$  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/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> 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% Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> und statt dem MnO 1 Mol% MnO<sub>2</sub> 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/cm<sup>2</sup> zur Anwendung kam. Die Dichte des Körpers betrug etwa 9,3% mit einer Variation von 5 weniger als ungefähr 10% von Ende zu Ende durch den Körper hindurch. Die Möglichkeiten, 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 10 von Blitzableiter-Komponenten herzustellen, da die dicken Scheiben einfach in vier oder mehr Scheiben von geringerer Dicke zerschnitten werden können.

Die anderen Additivoxide, Binder und Schmierwachse, wie auch die Benutzung von Gefriertrocknungs-Verfahren zur 15 Misch-Aggomeration wären in gleicher Weise geeignet, um homogene, gesinterte ZnO-Körper gemäss der Erfindung herzustellen. Wird das Schmierwachs weggelassen, ergibt sich trotzdem noch ein nützlicher gesinteter ZnO-Körper von im wesentlichen gleichförmiger Dichte, solange nur der Binder 20 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.

## 25 Beispiel 2

Als Vergleichs-Beispiel wurde eine ZnO-Zusammensetzung von 100 g hergestellt aus 95 Mol% ZnO und jeweils 1 Mol% von Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, wie bei Beispiel 1, jedoch 30 wurde kein Binder und kein Schmierwachs 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 35 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 gleich- 40 förmige 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/cm<sup>2</sup> erforderlich.

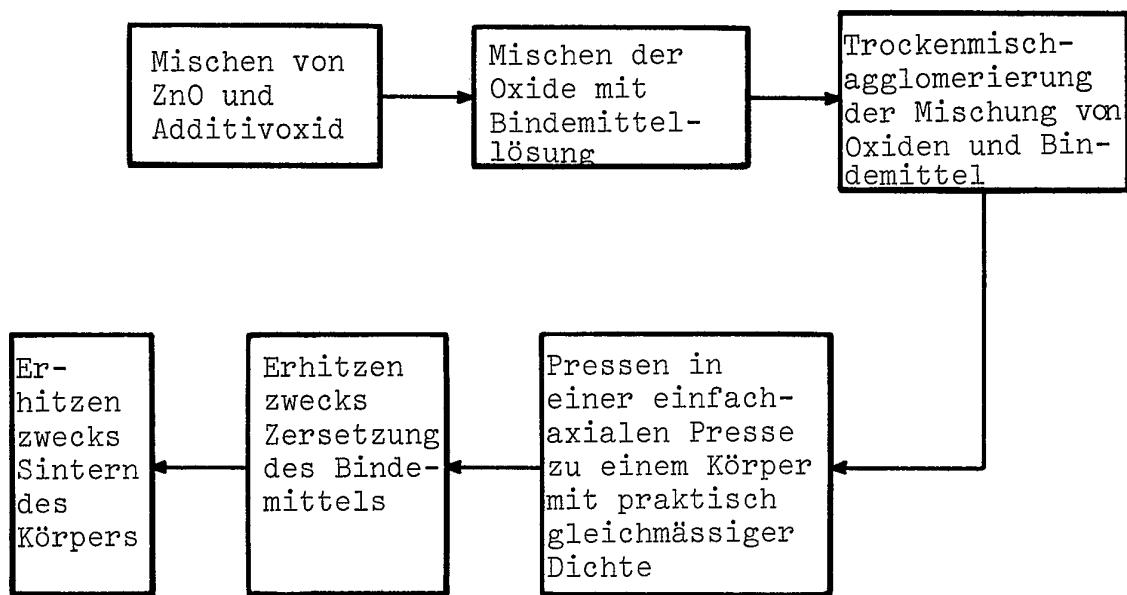


FIG. 1

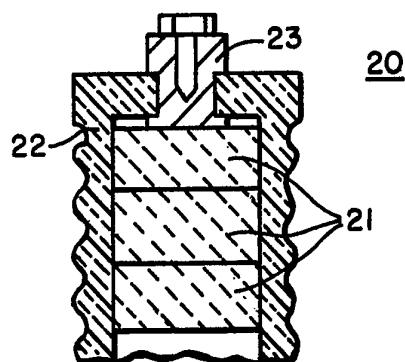


FIG. 2