



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 227 279 A1

4(51) H 01 C 7/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP H 01 C / 267 999 4

(22) 04.10.84

(44) 11.09.85

(71) VEB Keramische Werke Hermsdorf, 6530 Hermsdorf, Friedrich-Engels-Straße 79, DD

(72) Voigtsberger, Bärbel, Dr. rer. nat. Dipl.-Phys.; Bühling, Dieter, Dr. Dipl.-Phys.; Bartsch, Wolf-Dieter, Dipl.-Ing.-Ök., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid-Varistors

(57) Die Erfindung bezieht sich auf die Herstellung eines Zinkoxid-Varistors für niedrige Einsatzspannungen, insbesondere unter 20 V, nach keramischer Technologie, wobei aus einem einzigen Werkstoffsystem eine ganze Typenpalette von Varistoren bei verringerter Sintertemperatur und -zeit herstellbar sein sollen. Dies geschieht durch die Kombination der folgenden Verfahrensmerkmale:

a) das Zinkoxid-Basismaterial

mit Wismutoxid als Additiv wird ausschließlich nur mit Oxiden der Elemente Mangan, Kobalt, Titan und Nickel dotiert, wobei in der Mischung die Konzentration dieser Oxide auf die folgenden Werte eingestellt wird:

Manganoxid 0,70 bis 0,80 Mol-%

Kobaltoxid 0,20 bis 0,40 Mol-%

Titanoxid 0,55 bis 0,80 Mol-%

Nickeloxid 1,00 bis 1,20 Mol-%;

b) Sinterung der aus der Mischung gepreßten Rohlinge mit einer Aufheizgeschwindigkeit von mehr als 240 K/h auf die zur Ausbildung der keramischen Struktur notwendigen Temperatur und einer Haltezeit von kleiner 1,5 h bei dieser Temperatur.

Dr. Bärbel Voigtsberger
Dr. Dieter Bühling
Wolf-Dieter Bartsch

P 1071
IPK: H 01 C, 7/10
19.9.1984

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid-Varistors

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid-Varistors für niedrige Einsatzspannungen, insbesondere unter 20 V, aus einem Zinkoxid-Basismaterial mit einer geringen Menge an Wismutoxid und weiteren Oxidzusätzen nach keramischer Technologie durch Mischen, Pressen und Sintern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß der Widerstandskörper von Zinkoxid-Varistoren aus zusammengesintertem Zinkoxid mit Beimengungen anderer Metalloxide besteht, da Zinkoxid-Körner

selbst rein ohmsch leitend sind, während sich die aus anderen Oxiden gebildeten Zwischenphasen hochohmig verhalten. Nur dort, wo Zinkoxid-Körner direkt zusammenstoßen, bilden sich beim Sintern elektrische Barrieren aus, die als Mikrovaristor mit einem Spannungsabfall im Bereich von 1 bis 4 V pro Barriere bei 1 mA wirken. Aus der Reihen- und Parallelschaltung derartiger Mikrovaristoren ergeben sich die elektrischen Eigenschaften des Zinkoxid-Varistors.

Einsatzspannungen unter 20 V erfordern damit Varistordicken im Bereich von 0,1 mm, deren individuelle Fertigung und Tolerierung für eine gewünschte Strom-Spannungscharakteristik sehr schwierig ist.

Neben Wismutoxid sowie Manganoxid, Chromoxid, Titanoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Antimonoxid und Zinnoxid sind noch eine ganze Reihe von weiteren Oxiden bekannt, die in der Größenordnung von 0,05 bis 10 mol% dem Zinkoxid zugesetzt werden (DE 18 02 453). Die Herstellung erfolgt nach keramischer Technologie durch Mischen, Pressen und Sintern, wobei zum Teil mehr als 10-stündige Wärmebehandlungen und eine sehr langsame Abkühlung (DE 26 42 567) oder ein sehr langsames Aufheizen und eine mehrstündige Haltezeit der Sintertemperatur gefordert werden (DE 29 18 991). Die Realisierung von Varistoren mit niedrigen Spannungswerten erfolgt aus grobkörnigen Werkstoffsystemen (DD 150 126), die wenigstens sechs der genannten Dotanden enthalten, wobei der Einsatz von Antimonoxid und Zinnoxid entsprechend dem jeweiligen Spannungstyp variiert wird. Die Werkstoffsysteme sind in ihren Parametern auf einen sehr engen Einsatzbereich spezifiziert, so daß jeweils nur zwei bis drei Typen aus einem Werkstoff hergestellt werden können. Mit der Verringerung der Einsatzspannung treten zunehmend starke Streuungen der Nichtlinearität und des Leckspannungsverhältnisses, niedrige Nichtlinearitätswerte α und ungünstige Begrenzungsverhältnisse auf. Dies deutet auf einen starken Einfluß der Korngrößen- bzw. Barrierensta-

tistik in diesem Spannungsbereich hin. Für die Herstellung von Varistoren mit extrem niedrigen Einsatzspannungen werden Werkstoffsysteme ohne Zinn und Antimon eingesetzt, wobei extrem große Körner (ca. 200 µm) mit Hilfe des Einsatzes von Kristallkeimen erzielt werden. Obwohl die Gleichlaststabilität solcher Varistoren als relativ gut eingeschätzt wird, erfolgt bei Impulsbelastung eine sehr starke Alterung der Kennlinie im Bereich niedriger Ströme.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung liegt darin, die Herstellung von Zinkoxid-Varistoren für den gesamten Niederspannungsbereich aus einem einzigen Werkstoffsystem bei verkürzter Wärmebehandlung und Einhaltung der geforderten elektrischen Parameter, insbesondere einer hohen Gleichlaststabilität zu ermöglichen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid-Varistors für niedrige Einsatzspannungen, insbesondere unter 20 V, aus einem Zinkoxid-Basismaterial mit einer geringen Menge an Wismutoxid und weiteren Oxidzusätzen nach keramischer Technologie durch Mischen, Pressen und Sintern zu entwickeln, wobei der Einsatz von kornwachstumshemmenden Dotanden vermieden und ein Temperatur-Zeit-Profil für das Sinterregime vorgeschlagen werden soll.

Erfindungsgemäß erfolgt dies durch die Kombination der folgenden Merkmale:

- a) Das Zinkoxid-Basismaterial mit Wismutoxid als Additiv wird ausschließlich nur mit Oxiden der Elemente Mangan, Kobalt, Titan und Nickel dotiert, wobei in der Mischung

die Konzentration dieser Oxide auf die folgenden Werte eingestellt wird:

Manganoxyd	0,70 bis 0,80 mol%
Kobaltoxyd	0,20 bis 0,40 mol%
Titanoxyd	0,55 bis 0,80 mol%
Nickeloxyd	1,00 bis 1,20 mol%

- b) Sinterung der aus der Mischung gepreßten Rohlinge mit einer Aufheizgeschwindigkeit von mehr als 240 K/h auf die zur Ausbildung der keramischen Struktur notwendige Temperatur und einer Haltezeit von kleiner 1,5 h bei dieser Temperatur.

Die geforderten Gleichlaststabilitätsparameter werden realisiert durch geeignete Wahl der Dotierungskonzentrationen von Mangan und Titan, wobei insbesondere die erhebliche Verbesserung der Stabilität erreicht wird durch Erhöhung der Konzentration von Titanoxyd über 0,55 mol%, das ausschließlich in der wismuthaltigen Phase zur Stabilisierung eingebaut wird, sowie durch Erhöhung des Mangan-Gehaltes über 0,70 mol%.

Die geforderte Impulsstabilität wird über eine Erhöhung der Nickelkonzentration über 1,00 mol% erzielt, wobei das Nickel vorrangig im Zinkoxyd-Korn eingebaut wird. Gleichzeitig wirkt sich die oben geforderte erhöhte Mangankonzentration ebenfalls positiv auf die Impulsstabilität aus.

Der Kobaltgehalt kann unter Einhaltung der obigen Voraussetzungen unter 0,4 mol% reduziert werden, ohne eine Einbuße in den Kennlinien- und Stabilitätsparametern zu bewirken.

Die erreichbaren Kennlinien- und Gleichlaststabilitätswerte sind sowohl vom Masseversatz als auch vom Temperatur-Zeit-Profil des Sinterregimes abhängig, wie dies aus den folgenden Beispielen ersichtlich ist.

Ausführungsbeispiel

An einigen Beispielen und Tabellen soll die Erfindung näher erläutert werden.

Die Tabelle 1 zeigt die Gleichlastalterungsrate bei Variation des Mangan- und Titangehaltes, wobei die Konzentration von Kobalt und Nickel in den genannten Grenzen konstant gehalten wurde. Als Kriterium für die Gleichlaststabilität findet die Alterungsrate $\Delta U_{-5} = U_{\text{bel}}(10^{-5}\text{A}) / U_0(10^{-5}\text{A}) \cdot 100 \%$ nach Belastung mit der maximal zulässigen Verlustleistung 2,5 h bei 85 °C Verwendung. Die Verbesserung der Gleichlaststabilität mit Erhöhung des Mangan- und Titan-Gehaltes ist offensichtlich, wobei die sprunghafte Verbesserung bei der erfindungsgemäßen Probe 4 deutlich auffällt.

Die Abhängigkeit der Impulsstabilität von der Nickel-Konzentration zeigt die Tabelle 2, wobei die Probe 6 erfindungsgemäß ist. Dabei wurde die Konzentration der übrigen Dotanden im genannten Bereich konstant gehalten. Als Kriterium dient die Alterungsrate $\Delta U_{-3} = U_{\text{bel}}(10^{-3}\text{A}) / U_0(10^{-3}\text{A}) \cdot 100 \%$ nach Belastung ^{mit} dem höchstzulässigen Stoßstrom.

Bei einer im genannten Bereich gewählten Versatzzusammensetzung sind die erreichbaren Kennlinien- und Gleichlaststabilitätswerte stark vom Temperatur-Zeit-Profil des Sinterregimes abhängig. Als Größe zur Charakterisierung des Leckstromverhaltens der Varistorkeramik findet das Leckspannungsverhältnis $u_L = U(10^{-5}\text{A}) / U(10^{-3}\text{A})$ Verwendung.

Die Tabelle 3 zeigt die Abhängigkeit der Größen u_L und ΔU_{-5} von der Aufheizgeschwindigkeit und Haltezeit. Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich bei Unterschreitung der geforderten Aufheizgeschwindigkeit das Leckstromverhalten drastisch verschlechtert. Bei Unterschreitung der geforderten Haltezeitergeben sich ebenfalls verschlechterte Kennlinien- und Stabilitätswerte.

Die Tabelle 4 bringt die Gegenüberstellung der erfindungsgemäßen Proben 10 bis 12 mit den Proben 13 bis 15, bei denen das Sinterregime oder der Versatz oder wie im Falle der Probe 15 außerhalb des gefundenen Bereiches liegen. Hierbei beide

wird deutlich, daß^{sich} die Alterungsrate ΔU_{-5} nur durch die gleichzeitige Anwendung der erfindungsgemäßen Merkmale Versatz und Sinterregime sprunghaft verbessert. Die Alterungsrate ΔU_{-5} wurde nach Belastung mit einem konstanten Strom $I = 2,5 \text{ mA}$ über $2,5 \text{ h}$ und einer Temperatur von $85 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ermittelt.

Die Aufbereitung der Versätze erfolgte nach der üblichen keramischen Technologie. Nach dem Mischen wurde die Masse zu Scheiben mit einer Dicke von $0,5 \text{ mm}$ verpreßt, die bei einer Temperatur von $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gesintert und schließlich kontaktiert wurden.

Tabelle 1

Probe	Konzentration %		Einsatz- spannung V_c V/mm	Alterungs- rate ΔU_{-5} %
	Manganoxid	Titanoxid		
1	0,45	0,25	32	-30
2	0,75	0,25	34	-14
3	0,45	0,75	35	-13
4	0,75	0,75	35	- 5

Tabelle 2

Probe	Konzentration Nickeloxid	%	Alterungsrate ΔU_{-3}	%
5		0,7	- 7	
6		1,1	- 2	

Tabelle 3

Probe	Aufheiz- geschw.	Halte- zeit	Einsatz- spannung V_c V/mm	Leckspan- nungsver- hältnis u_L	Alterungs- rate ΔU_{-5} %
	K/h	h			
7	345	3,25	39	0,59	-26
8	290	0	42	0,74	-13
9	120	1	45	0,28	-

Tabelle 4

Probe	Versatz			Sinterregime		Einsatzspannung		Alte- rungs- rate	Spannung bei 1 mA	Nicht- lineari- tät
	Mangan- oxid	Kobalt- oxid	Titan- oxid	Nickel- oxid	Wismut- oxid	Aufheiz- geschw.	Halte- zeit	V_c	$U(10^{-3}A)$	α
	mol%			K/h	h	V/mm	%	V		
10	0,75	0,3	0,75	1,1	0,4	250	0	45	-11	18
11	0,70	0,4	0,80	1,0	1,0	270	1,0	49	-7	21
12	0,80	0,2	0,55	1,2	0,5	300	1,4	41	-9	19
13	0,75	0,3	0,75	1,1	0,4	110	4	42	-57	15
14	0,45	0,5	0,25	0,7	0,4	200	1	39	-43	17
15	0,45	0,5	0,25	0,7	0,4	100	3,5	43	-72	14

Erfindungsanspruch

Verfahren zur Herstellung eines Zinkoxid-Varistors für niedrige Einsatzspannungen, insbesondere unter 20 V, aus einem Zinkoxid-Basismaterial mit einer geringen Menge an Wismutoxid und weiteren Oxidzusätzen nach keramischer Technologie durch Mischen, Pressen und Sintern, gekennzeichnet durch die Kombination der folgenden Merkmale:

a) das Zinkoxid-Basismaterial

mit Wismutoxid als Additiv wird ausschließlich nur mit Oxiden der Elemente Mangan, Kobalt, Titan und Nickel dotiert, wobei in der Mischung die Konzentration dieser Oxide auf die folgenden Werte eingestellt wird:

Manganoxid	0,70 bis 0,80 mol%
Kobaltoxid	0,20 bis 0,40 mol%
Titanoxid	0,55 bis 0,80 mol%
Nickeloxid	1,00 bis 1,20 mol%;

b) Sinterung der aus der Mischung gepreßten Rohlinge

mit einer Aufheizgeschwindigkeit von mehr als 240 K/h auf die zur Ausbildung der keramischen Struktur notwendige Temperatur und einer Haltezeit von kleiner 1,5 h bei dieser Temperatur.