



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 260045

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 03 10 85
(21) PV 7533-85
(32)(31)(33) 04 10 84 (WP H 01 G/267999) DD
(89) 227279, DD

(11) B₁

(51) Int. Cl.⁴

H 01 C 7/10

(40) Zveřejněno 17 12 87

(45) Vydáno 28.02.89

(75)

Autor vynálezu

VOIGTSBERBER BÄRBEL dr., BAD-KLOSTERLAUSNITZ,
BÜHLING DIETER dr., HERMSDORF,
BARTSCH WOLF-DIETER dipl. ing., STADTRODA (DD)

(54)

Způsob výroby varistoru z kysličníku zinečnatého

Řešení se týká výroby varistoru z kysličníku zinečnatého pro nízká napětí, zejména pod 20 V, keramickou technologií, přičemž z jednoho materiálu je třeba zajistit výrobu celého sortimentu typů varistorů při snížené teplotě a době spékání. To je realizováno spojením uvedených technologických znaků: a/ základní látka kysličníku zinečnatého s kysličníkem vizmutu jako přídavkem je legována pouze příměsí, sestávajícími z kysličníku manganu, kobaltu, titanu a niklu, přičemž je ve směsi koncentrace těchto kysličníků v tomto rozmezí: kysličník manganu 0,70 až 0,80 mol.%, kysličník kobaltu 0,20 až 0,40 mol.%, kysličník titanu 0,55 až 0,80 mol.%, kysličník niklu 1,00 až 1,20 mol.%, b) spékání lisovaných polotovarů ze směsi rychlostí ohřevu vyšší než 240^oK/hod. do teploty potřebné pro vznik keramické struktury a s prodlevou menší než 1,5 hod. při této teplotě.

Комбинат ФЭБ КВХ

П 1071

ИПК: Н 01 С, 7/10

19.9.1984 г.

Название изобретения

Метод изготовления цинкоксидного варистора

Область применения изобретения

Изобретение распространяется на метод изготовления цинкоксидного варистора, предназначенного для низких эксплуатационных напряжений, в частности ниже 20 В, состоящего из цинкоксидного основного вещества с небольшим количеством оксида висмута и добавками других оксидов, по керамической технологии, т.е. смешиванием, прессованием и спеканием.

Характеристика известных технических решений

Известно, что каркас резистора цинкоксидных варисторов состоит из спеченного оксида цинка с примесями оксидов других металлов, поскольку зерна оксида цинка сами имеют чисто линейную вольтамперную характеристику (ВАХ), в то время как промежуточные фазы, образуемые из других оксидов, отличаются большим омическим сопротивлением. Только там, где зерна оксида цинка непосредственно сталкиваются друг с другом, при спекании образуются электрические барьеры, действующие в качестве микроваристора с падением напряжения в диапазоне от 1 до 4 В на один барьер при 1 мА. Из последовательного и параллельного включения таких микроваристоров resultируют электрические свойства цинкоксидного варистора.

Таким образом, эксплуатационные напряжения ниже 20 В требуют варисторов толщиной около 0,1 мм, индивидуальное изготовление и определение допусков которых для определенной ВАХ представляет большие трудности.

Кроме оксидов висмута, а также оксидов марганца, хрома, титана, никеля, кобальта, антимона и олова известен целый ряд других оксидов, добавляемых к

оксиду цинка в количестве примерно от 0,05 до 10 мол.% (DE 18 02 453). Изготовление осуществляется по керамической технологии смешиванием, прессованием и спеканием, причем частично требуются циклы термообработки продолжительностью больше 10-ти часов и весьма медленное охлаждение (DE 26 42 567) или же очень медленный нагрев и выдержка температура спекания, продолжающаяся несколько часов (DE 29 18 991). Получение варисторов с низкими значениями напряжения осуществляется из крупнозернистых систем материалов (DD 150 126), содержащих не менее 6-ти из перечисленных легирующих примесей, причем применение оксида антимона и оксида олова варьируется в зависимости от соответствующего типа напряжения. Система материалов по их параметрам рассчитаны на весьма ограниченный диапазон применения; итак, из одного материала могут изготавливаться всегда только два или три типа. Снижением эксплуатационного напряжения в возрастающей мере возникают сильные рассеивания нелинейности и отношения напряжения утечки, низкие значения нелинейности d и неблагоприятные отношения ограничения. Это указывает на сильное влияние статистики размера зерен или барьеров в этом участке напряжения. Для изготовления варисторов с экстремально низкими эксплуатационными напряжениями используют системы материалов без олова и антимона, причем применением кристаллических зародышей достигается получение крайне больших зерен (прибл. 200 мкм).

Хотя устойчивость характеристики таких варисторов при нагрузке постоянным током при условии, что $P = \text{const}$ (в дальнейшем тексте сокращенно обозначается как устойчивость характеристики при нагрузке постоянным током), оценивается относительно хорошо, при импульсной нагрузке происходит весьма сильное старение характеристики в участке низких токов.

Цель изобретения

Цель изобретения заключается в создании возможности получения цинкоксидных варисторов для всей области низких напряжений из одной единственной системы материалов при одновременном сокращении времени термообработки и обеспечении требуемых электрических параметров, в частности высокой устойчивости характеристики при нагрузке постоянным током.

Изложение сущности изобретения

В основу изобретения поэтому положена задача разработать метод изготовления цинкоксидного варистора для низких эксплуатационных напряжений, в частности ниже 20 В, из цинкоксидного основного вещества с небольшим количеством оксида висмута и добавками других оксидов по керамической технологии смешиванием, прессованием и спеканием, причем имеется цель исключить применение легирующих примесей, ингибирующих рост зерен и предложить профиль времени нагрева для режима спекания.

Согласно изобретению это осуществляется сочетанием следующих признаков:

- а) Цинкоксидное основное вещество с оксидом висмута как добавку легируют исключительно только примесями оксидов следующих элементов: марганец, кобальт, титан и никель, причем в смеси концентрация этих оксидов устанавливается на следующие величины:
- | | |
|----------------|--------------------|
| Оксид марганца | 0,70 до 0,80 мол.% |
| Оксид кобальта | 0,20 до 0,40 мол.% |

Оксид титана	0,55 до 0,80 мол.%
Оксид никеля	1,00 до 1,20 мол.%

- б) Спекание прессованных из этой смеси сырцев со скоростью подогрева больше 240 К/ч до температуры, требуемой для образования керамической структуры, и с выдержкой меньше 1,5 ч при этой температуре.

Требуемые параметры устойчивости характеристики при нагрузке постоянным током реализуются выбором подходящих концентраций легирующих примесей марганца и титана. При этом значительное улучшение устойчивости достигается в особенности благодаря увеличению концентрации оксида титана свыше 0,55 мол.%, добавляемого исключительно в висмутосодержащей фазе для стабилизации, а также повышением содержания марганца свыше 0,70 мол.%.

Требуемая устойчивость к импульсам обеспечивается благодаря увеличению концентрации никеля свыше 1,00 мол.%, причем никель преимущественно вводится в зерно оксида цинка. Вышеупомянутое повышение концентрации марганца одновременно также положительно влияет на устойчивость к импульсам.

Содержание кобальта при выполнении вышеупомянутых предпосылок можно сократить до величины ниже 0,4 мол.%, не вызывая этим ухудшения параметров характеристики и устойчивости.

Достижимые значения характеристики и устойчивости при нагрузке постоянным током зависят как от состава массы, так и от профиля времени нагрева режима спекания, как видно из нижеприведенных примеров.

Пример исполнения варианта

Для более подробного пояснения изобретения приводятся несколько примеров и таблиц, причем образцы 4, 6, 8 и 10 до 12 были изготовлены согласно изобретению.

На таблице 1 приведена скорость старения при нагрузке постоянным током с варьированием содержания марганца и титана, причем концентрация кобальта и никеля сохранилась неизменной в указанных пределах. В качестве критерия для устойчивости характеристики при нагрузке постоянным током находит применение скорость старения $\Delta U_{-5} = U_{be\ell} (10^{-5} \text{ A}) \cdot 100\%$ после нагрузки максимально допустимой мощностью потерь в течение 2,5 часов при температуре 85°C.. Несомненно имеет место улучшение устойчивости характеристики при нагрузке постоянным током при повышении содержания марганца и титана, причем ярко бросается в глаза скачкообразное улучшение у образца 4 согласно изобретению.

На таблице 2 показана зависимость устойчивости к импульсам от концентрации никеля, причем образец 6 изготовлен согласно изобретению. При этом концентрация остальных доноров в указанном диапазоне осталась неизменной. В качестве критерия служит скорость старения $\Delta U_{-3} = U_{be\ell} (10^{-3} \text{ A}) / U_0 (10^{-3} \text{ A}) \cdot 100\%$ после нагрузки максимально допустимым ударным током.

При составе шихты, выбранном в указанном диапазоне, достижимые значения характеристики и устойчивости при нагрузке постоянным током в значительной мере зависят от профиля времени нагрева режима спекания. В качестве величины, характеризующей поведение варисторной керамики относительно тока утечки, используется отношение напряжений утечки $U_L = U(10^{-5} \text{ A}) / U(10^{-3} \text{ A})$.

Таблица 3 иллюстрирует зависимость величин U_L и ΔU_{-5} от скорости нагрева и времени выдержки. Из таблицы видно, что поведение варисторной керамики относительно тока утечки резко ухудшается, если скорость нагрева не достигает требуемых значений. В случае превышения требуемого времени выдержки тоже наблюдается ухудшение значений характеристики и устойчивости. В таблице 4 приводится сопоставление образцов согласно изобретению 10 до 12 и образцов 13 по 15, у которых режимы спекания или состав или же - как в случае образца 15 - как режим спекания, так и состав находятся вне найденного диапазона. При этом становится ясным, что скорость старения ΔU_{-5} скачкообразно улучшается только лишь одновременным применением признаков состава и режима спекания согласно изобретению. Скорость старения ΔU_{-5} определена после нагрузки постоянным током $I = 2,5$ мА в течение 2,5 часов и при температуре 85°C .

Приготовление составов осуществилось по принятой керамической технологии. После смешивания из массы были выпрессованы диски толщиной 0,5 мм, которые подвергались спеканию при температуре 1250°C , после чего они были контактированы.

Таблица 1

Образец	Концентрация, %		Эксплуатац. напряжение V_c В/мм	Скорость старения ΔU_{-5} %
	оксид марганца	оксид титана		
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

Таблица 2

Образец	Концентрация, %		Скорость старения, ΔU_{-5} , %
	оксид никеля	оксид титана	
5	0,7		-7
6	1,1		-2

Таблица 3

Образец	Скорость нагрева К/ч	Выдержка ч	Эксплуатац. напряжение V_c В/мм	Отношение напряжений утечки U_L	Скорость старения ΔU_{-5} %
7	345	3,25	39	0,59	-26
8	290	0	42	0,74	-13
9	120	1	45	0,28	-

Таблица 4

Образец	Состав шихты			Режим спекания		Экспл. В/мм	Скорость старения при 1 ма		Нелиней-
	Оксид марганца	Оксид кобальта, мол. %	Оксид титана	Оксид никеля	Оксид висмута		ΔU_{-5} %	$U(10^{-3} \text{ A})$ В	
10	0,75	0,3	0,75	1,1	0,4	250	0	45	18
11	0,70	0,4	0,80	1,0	1,0	270	1,0	49	21
12	0,80	0,2	0,55	1,2	0,5	300	1,4	41	19
13	0,75	0,3	0,75	1,1	0,4	110	4	42	15
14	0,45	0,5	0,25	0,7	0,4	200	1	39	17
15	0,45	0,5	0,25	0,7	0,4	100	3,5	43	14

Патентная формула

Метод изготовления цинкоксидного варистора для низких эксплуатационных напряжений, в частности ниже 20 В, из цинкоксидного основного вещества с небольшим количеством оксида висмута и добавками других оксидов по керамической технологии смешиванием, прессованием и спеканием, отличающийся сочетанием следующих признаков:

- а) цинкоксидное основное вещество с оксидом висмута в качестве добавки легируется исключительно только примесями, состоящими из оксидов элементов марганец, кобальт, титан и никель, причем в смеси концентрация этих оксидов устанавливается на следующие значения:

оксид марганца	0,70 до 0,80 мол.%
оксид кобальта	0,20 до 0,40 мол.%
оксид титана	0,55 до 0,80 мол.%
оксид никеля	1,00 до 1,20 мол.%;

- б) спекание прессованных из смеси сырцев со скоростью нагрева больше 240 К/ч до температуры, необходимой для образования керамической структуры, и с выдержкой меньше 1,5 ч при этой температуре.

Резюме

Метод изготовления цинкоксидного варистора

Изобретение распространяется на изготовление цинкоксидного варистора для низких эксплуатационных напряжений, в частности ниже 20 В, по керамической технологии, причем из одной единственной системы материалов должно быть обеспечено изготовление целого ассортимента типов варисторов при уменьшении температуры и времени спекания. Это реализуется сочетанием следующих технологических признаков:

- а) цинкоксидное основное вещество с оксидом висмута в качестве добавки легируется исключительно только примесями, состоящими из оксидов элементов марганец, кобальт, титан и никель, причем в смеси концентрация этих оксидов устанавливается на следующие значения:

оксид марганца	0,70 до 0,80 мол.%
оксид кобальта	0,20 до 0,40 мол.%
оксид титана	0,55 до 0,80 мол.%
оксид никеля	1,00 до 1,20 мол.%;

- б) спекание прессованных из смеси сырцев со скоростью нагрева больше 240 К/ч до температуры, необходимой для образования керамической структуры, и с выдержкой меньше 1,5 ч при этой температуре.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной Ведомством по делам изобретений и патентов ГДР.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob výroby varistoru z kysličníku zinečnatého pro nízká napětí, zejména pod 20 V ze základní látky, obsahující kysličník zinečnatý s malým obsahem kysličníku vizmutu a přísady ostatních kysličníku keramickou technologií mísení, lisování a spékání, vyznačující se tím, že základní látka kysličníku zinečnatého s kysličníkem vizmutu jako přísadou je legována příměsemi sestávajícími z kysličníků prvků ze skupiny mangan, kobalt, titan, nikl, přičemž se ve směsi koncentrace těchto kysličníků ustálí u kysličníku manganu 0,70 až 0,80 molárních %, u kysličníku kobaltu 0,20 až 0,40 molárních %, u kysličníku titanu 0,55 až 0,80 molárních % a u kysličníku niklu 1,00 až 1,20 molárních %, přičemž spékání lisovaných polotovarů ze směsi se provádí rychlostí ohřevu vyšší než 240 °K/hod. do teploty potřebné pro vznik keramické struktury a s prodlevou, například 1,5 hod., při této teplotě.

260045