

Warszawa, 3 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



H 01 c 7104

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 25967.

Kl. 21 c, 54, 05.

Patent - Treuhand - Gesellschaft
für elektrische Glühlampen m. b. H.
(Berlin, Niemcy).

Tworzywo na oporniki elektryczne w postaci mieszaniny spieczonej o ujemnym współczynniku cieplnym oporności, oraz sposób wytwarzania oporników z tego tworzywa.

Zgłoszono 12 lipca 1935 r.

Udzielono 29 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 13 lipca 1934 r. dla zastrz. 1—6; 19 stycznia 1935 r. dla zastrz. 7 (Niemcy).

Do sporządzania oporników elektrycznych o ujemnym współczynniku cieplnym oporności używa się często dwutlenku uranu (UO_2). Dwutlenek uranu, o ile jest umieszczony w atmosferze redukującej względnie obojętnej, posiada stale te same właściwości elektryczne. Oprócz dużych zalet dwutlenek uranu posiada też jednak i pewne wady; tak np. duży ciężar właściwy zmusza do szczególnie mocnego umocowywania oporników dużych rozmiarów; poza tym cena samego materiału oporowego jest dość wysoka. Zachodzi zatem potrzeba wyszukania innych półprzewodni-

ków, które wykazują ujemne współczynniki cieplne oporności elektrycznej i które posiadają zalety dwutlenku uranu, nie posiadają natomiast jego wad. Przy poszukiwaniu tych półprzewodników powstają trudności w związku ze sprawą niezmienności właściwości chemicznych, ponieważ oporniki z omawianych półprzewodników zostają często wbudowane jako dodatkowe w wariatory, aby skompensować skutki dodatniego współczynnika cieplnego oporności materiału oporowego opornika głównego wariatorów, a mianowicie ograniczyć do pożądanej miary natężenie prądu natych-

miast po jego włączeniu, ponieważ natężenie prądu mogłoby w przeciwnym razie osiągnąć wartość nadmierną w początkowym zimnym stanie opornika głównego. W takich wariatorach wymienione półprzewodniki muszą przeto w wysokiej temperaturze być odporne na działanie wodoru, którym wypełnione są wariatory. Tlenki metali, które nie zmieniają się w atmosferze redukującej lub obojętnej i w podwyższonej temperaturze, np. WO_2 , W_2O_5 , Mo_2O_5 i V_2O_5 , posiadają najczęściej dużą przewodność właściwą, przy czym ich współczynnik cieplny oporności elektrycznej, jeżeli jest ujemny, to posiada niewielką wartość bezwzględną, często posiada wartość zero, nieraz zaś jest nawet dodatni, posiadając małą wartość bezwzględną.

Stwierdzono jednak, że przy zastosowaniu spieczonej mieszaniny ciał przewodzących i nieprzewodzących o odpowiednim składzie można otrzymać materiał oporowy, wykazujący również wysoki ujemny współczynnik cieplny oporności elektrycznej, jak i dwutlenek uranu, a pod niektórymi względami wykazujący nawet wyższość nad tym ostatnim. Według wynalazku spieczona mieszanina, stanowiąca tworzywo takich oporników, składa się najwyżej w 75% z jednego lub kilku niższych tlenków metali o oporności właściwej, wynoszącej najwyżej 10 omów na 1 cm^2 przekroju i 1 cm długości, nie redukujących się do czystych metali w wodorze w zakresie temperatur od 800°C do 1500°C , a w 25% składa się z substancji izolacyjnej, nie rozkładającej się podczas fabrykacji (wypalanie redukujące w temperaturze do 1700°C) i podczas użytkowania (ogrzewanie prądem elektrycznym do temperatury od 400°C do 800°C), a posiadającej oporność właściwą, większą niż 10^5 omów na 1 cm^2 przekroju i 1 cm długości. Praktycznie celowe jest wytwarzanie omawianych oporników w ten sposób, iż składniki tworzywa opornika, które w oporniku go-

towym mają objąć rolę przewodników prądu, miesza się ze składnikami nieprzewodzącymi prądu nie w ostatecznej postaci chemicznej tych pierwszych, lecz w postaci związków o wyższym stopniu utlenienia, przeważnie na razie jeszcze nieprzewodzących prądu, po czym otrzymaną mieszaninę stłacza się w formach lub wtryskuje do form, a następnie wypala się ją w atmosferze redukującej. Podczas tego wypalania, które w przypadku tej postaci wykonania wynalazku odbywa się już po mechanicznym uformowaniu kadłuba opornika, nieprzewodzące związki o wyższym stopniu utlenienia, przechodzą w dobrze przewodzące związki o niższym stopniu utlenienia. Ażeby podczas użytkowania opornika utrzymać w nim jego niżej utlenione przewodzące składniki w niezmienionej postaci, celowe jest umieszczenie opornika w atmosferze redukującej lub obojętnej.

Bardzo dobre wyniki otrzymano z tlenkiem tytanu o niższym stopniu utlenienia. W celu otrzymania materiału oporowego, zawierającego taki tlenek tytanu, korzystne jest zmieszanie nieprzewodzącego dwutlenku tytanu TiO_2 z jakimś tlenkiem również nieprzewodzącym, ale niezmiennym w środowisku redukcyjnym, np. z tlenkiem wapniowca, tlenkiem glinowca, dwutlenkiem krzemu, tlenkiem cyrkonu, tlenkiem hafnu, tlenkiem toru, pięciotlenkiem tantalu, tlenkiem chromu (Cr_2O_3), tlenkiem manganu (MnO), lub z kilkoma spośród tych tlenków. Co się tyczy użycia tlenku chromu, to należy zauważyć, że tlenek chromu Cr_2O_3 zajmuje położenie wyjątkowe w tym sensie, iż, w przeciwieństwie do innych wymienionych tlenków, oddaje nadmiar tlenu przy redukcji mieszaniny spieczonej w strumieniu wodoru i staje się przez to nieprzewodzącym, podczas gdy przy zwykłej obróbce, to znaczy podczas wypalania w warunkach utleniających, np. w powietrzu, pozostaje przewodnikiem; z te-

go też powodu został on tu przytoczony jako składnik przewodzący w mieszaninach spieczonych.

Mieszaninę tlenków, które po wypaleniu mają stanowić przewodzące i nieprzewodzące składniki tworzywa opornika, formuje się przez stłaczanie lub natryskiwanie. Wskazane jest wypalanie otrzymanych w ten sposób kadłubów najpierw w atmosferze utleniającej, np. w powietrzu. W ten sposób otrzymuje się nieprzewodzące kadłuby ceramiczne o bardzo wielkiej wytrzymałości mechanicznej. Postępowanie powyższe posiada tę zaletę, że składniki mieszaniny w wyższych temperaturach ujawniają w stosunku do siebie różne kwasowości, wskutek czego posiadają dążność do wchodzenia ze sobą w związki o charakterze soli, np. tworząc tytanian magnezu, wskutek czego w całej masie kadłuba opornika zachodzi pewnego rodzaju proces chemiczny. W wyniku tego procesu wielkość ziaren wykończonego ceramicznego produktu jest niezależna od mniej lub więcej przypadkowej wielkości ziaren materiałów wyjściowych. Po tym wypalaniu wstępnym otrzymany kadłub obrabia się w takiej temperaturze, iż dwutlenek tytanu przechodzi przy słabym odtlenianiu w przewodzący tlenek o niższym stopniu utlenienia (o wzorze smarycznym TiO_x , w którym x jest zawarte między 1 a 2), podczas gdy dodany tlenek nieprzewodzący pozostaje bez zmiany. Jeżeli stosuje się mieszaninę dwutlenku tytanu z tlenkiem magnezu, to wyżarzanie odbywa się w atmosferze wodoru w temperaturze 800 — 1500°C. Otrzymuje się w ten sposób bardzo dokładne rozdzielenie dobrze przewodzącego składnika TiO_x (gdzie x leży pomiędzy 1 lub 2) w tlenku, nieprzewodzącym również i w wysokich temperaturach, np. w tlenku magnezu. Zamiast tlenku magnezu mogą też znaleźć zastosowanie i inne tlenki względnie ich mieszaniny, o ile w temperaturach, stosowanych w czasie fa-

brykacji (do 1700°C) lub osiąganych w czasie użycia (od 400°C do 800°C), nie ulegają one rozkładowi lub redukcji. Kadłuby oporowe, otrzymane w ten sposób, zachowują bez zmiany swe właściwości elektryczne również i w wysokich temperaturach i niezależnie od tego czy pracują w atmosferze redukującej, czy też obojętnej.

Zamiast tlenku tytanu, który przytoczony został jako przykład szczególnie korzystny, można też zastosować niektóre tlenki niobu (Nb_2O_x przy wartości x mniejszej od 5), wanadu (V_2O_x przy wartości x mniejszej od 5) lub też mieszaniny tych tlenków. Podobne, lecz nie tak korzystne właściwości posiadają również między innymi tlenki miedzi, cynku, kadmu, cyny, ołowiu, żelaza i kobaltu. Jednakże ostatnio wymienione tlenki przewodzące łatwo redukują się i rozkładają, nie mogą przeto być bez specjalnych środków zabezpieczających stosowane w wariatorach. Zamiast mieszanin wspomnianych tlenków można też używać mieszanin selenków lub tellurków, przy czym należy również zachować podaną wyżej regułę, iż zawartość w mieszaninie składników przewodzących o niższym stopniu utlenienia, nie powinna wynosić więcej niż 75%, a składników nieprzewodzących — mniej niż 25%.

Przy zastosowaniu trójwartościowych tlenków metali grupy wanadu periodycznego układu pierwiastków, w szczególności przy zastosowaniu tlenku niobu Nb_2O_3 i tlenku wanadu V_2O_3 osiąga się najlepsze rezultaty wówczas, gdy podczas wypalania w atmosferze redukującej temperatura wynosi 1600°C lub nawet więcej. Razem z tlenkami przewodzącymi prąd stosuje się przy tym również izolacyjne tlenki trójwartościowe, np. tlenek glinu (Al_2O_3) i tlenek chromu (Cr_2O_3). Tlenek chromu po wypaleniu w atmosferze redukującej w temperaturze około 1600°C wykazuje oporność, leżącą powyżej 10^5 omów na 1 cm długości i 1 cm² przekroju próbki. W po-

równaniu z dobrze przewodzącymi tlenkami niobu i wanadu należy go przeto nazwać złym przewodnikiem.

Wypalanie w atmosferze redukującej w temperaturze 1600°C i wyższej nadaje wymienionym wyżej trójwartościowym tlenkom zupełnie niezmiennie właściwości elektryczne, przy czym ich cieplny współczynnik oporności staje się ujemny.

Zamiast, jak to wyżej powiedziano, mieszać tlenki metali ciężkich o wyższym stopniu utlenienia z materiałami nieprzewodzącymi, wypalać mieszaninę i następnie wymieszane tlenki metali ciężkich redukować, można też oczywiście dodawać odrazu tlenki metali o niższym stopniu utlenienia do materiałów nieprzewodzących. Wówczas uskutecznia się tylko wypalanie w atmosferze nieutleniającej, lecz istnieje zależność oporności produktu końcowego od wielkości ziaren materiałów wyjściowych.

Kadłuby oporowe według wynalazku mogą być z powodzeniem używane do ograniczenia natężenia prądu przy jego włączaniu. Szczególnie celowe jest wbudowywanie ich w wariatory. Kadłuby oporowe według wynalazku mogą poza tym znaleźć zastosowanie do regulowania napięcia. Stwierdzono mianowicie, że stosując tworzywa oporowe według wynalazku, można otrzymać oporniki, posiadające niezbędną w niektórych zastosowaniach opadającą charakterystykę zależności napięcia na końcówkach opornika od przepływającego prądu. Można to mianowicie osiągnąć przez nadanie tworzywu znacznej oporności właściwej za pomocą odpowiedniego doboru jego składu oraz przez wytworzenie pewnego dodatniego lub ujemnego, lub posiadającego w różnych punktach różne znaki (+ lub -) spadku temperatury wzdłuż kadłuba opornika, to jest w kierunku przepływu prądu. Przy pewnym danym sposobie chłodzenia kadłuba oporowego, do którego to celu mogą być

użyte części, podtrzymujące kadłub oporowy, kształt charakterystyki zależności napięcia od natężenia prądu zależy od oporności właściwej kadłuba oporowego, którą można łatwo regulować przez odpowiedni dobór właściwych ilości związków przewodzących i nieprzewodzących, wchodzących w skład mieszaniny, z której został wykonany kadłub oporowy. Oporniki według wynalazku mogą być z dużą korzyścią stosowane w układach połączeń wzmacniaczy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Tworzywo na oporniki elektryczne w postaci mieszaniny spieczonej o ujemnym współczynniku cieplnym oporności, znamienne tym, że najwyżej 75% mieszaniny spieczonej stanowi jeden lub kilka tlenków metali o niższym stopniu utlenienia, posiadających oporność właściwą najwyżej 10 omów na 1 cm² przekroju i 1 cm długości i nie dających się redukować do metali w atmosferze wodoru w temperaturze 800 — 1500°C, a pozostałe 25% mieszaniny spieczonej stanowi materiał izolacyjny, nie rozkładający się w temperaturach, występujących w czasie fabrykacji lub użytkowania, i posiadający oporność właściwą wyższą od 10⁵ omów na 1 cm² przekroju i 1 cm długości.

2. Tworzywo według zastrz. 1, znamienne tym, że składnikiem, wynoszącym najwyżej 75% mieszaniny spieczonej, a utworzonym z tlenków metali o niższym stopniu utlenienia, jest tlenek tytanu o wzorze sumarycznym TiO_x , w którym x jest zawarte między 1 a 2.

3. Tworzywo według zastrz. 1, znamienne tym, że składnikiem, wynoszącym najwyżej 75% mieszaniny spieczonej, a utworzonym z tlenków metali o niższym stopniu utlenienia, jest tlenek niobu lub wanadu o wzorze Nb_2O_x lub V_2O_x , w którym x jest mniejsze od 5, względnie skład-

nikiem tym jest mieszanina tych tlenków lub mieszanina ich z tlenkiem tytanu.

4. Tworzywo według zastrz. 1 — 3, znamienne tym, że składnikiem w postaci materiału izolacyjnego, stanowiącym 25% mieszaniny spieczonej, jest tlenek wapniowca, tlenek glinowca, dwutlenek krzemu, tlenek cyrkonu, tlenek hafnu, tlenek toru, pięcioletek tantalu, tlenek manganu (MnO) lub tlenek chromu (Cr_2O_3), poddany obróbce w warunkach redukujących, albo mieszanina kilku wymienionych tlenków.

5. Sposób sporządzania oporników z tworzywa według zastrz. 1 — 4, znamienny tym, że ze składnikami izolacyjnymi miesza się nie przewodzące tlenki metali o niższym stopniu utlenienia, lecz odpowiadające im nieprzewodzące związki o wyższym stopniu utlenienia, po czym otrzymaną mieszaninę formuje się mechanicznie w kadłuby oporowe, a następnie wypala w atmosferze redukującej, przy czym w trakcie tego wypalania związki o wyższym stopniu utlenienia przechodzą przy słabym odtle-

nianiu w związki o niższym stopniu utlenienia.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 5, znamienna tym, że uformowane mechanicznie kadłuby oporowe są wypalane najpierw w atmosferze utleniającej, a po tym dopiero w atmosferze obojętnej lub redukującej.

7. Sposób sporządzania oporników z tworzywa według zastrz. 1, znamienny tym, że jeden lub kilka przewodzących trójwartościowych tlenków metali grupy wanadu periodycznego układu pierwiastków, w szczególności tlenek niobu Nb_2O_3 i tlenek wanadu V_2O_3 miesza się z jednym lub z kilkoma trójwartościowymi tlenkami izolacyjnymi, np. tlenkiem glinu Al_2O_3 lub tlenkiem chromu Cr_2O_3 , i wypala w temperaturze 1600°C lub wyższej.

Patent - Treuhand -
Gesellschaft
für elektrische Glühlampen
m. b. H.

Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.