

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 132 829

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 81 11 12 /P. 233822/

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 83 05 23

Opis patentowy opublikowano: 1986 05 30

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³ H01C 7/00
C08L 63/00

Twórcy wynalazku: Bronisław Jachym, Wiesław Idźkowski,
Gerard Wiśniewski

Uprawniony z patentu: Politechnika Gdańska, Gdańsk /Polska/

MASA TERMISTOROWA

Przedmiotem wynalazku jest masa termistorowa.

Dotychczas termistory wytwarzane są z masy otrzymanej przez spiekanie polikrystalicznych materiałów półprzewodnikowych o dużym współczynniku temperaturowym oporności α / jak na przykład mieszanina dwutlenku tytanu i tlenku magnezu, tlenków manganu, miedzi, kobaltu i niklu. Otrzymuje się wtedy termistory ujemne, których oporność maleje ze wzrostem temperatury. Termistory dodatnie, których oporność rośnie ze wzrostem temperatury wykonuje się z BaTiO_2 / tytanianem baru i jego stałych roztworów z SrTiO_2 / tytanianem strontu i BaSnO_2 / cynanianem baru domieszkowanych lantanem, cezem a także z monokrystalicznego krzemu domieszkowanego borem.

Niedogodnościami stosowanych materiałów termistorowych są: skomplikowane sposoby ich wytwarzania wymagające na ogół wysokich temperatur do ich spiekania i z tym związana niepowtarzalność procesu oraz ograniczone zmiany oporności związane ze zmianami temperatury. Okoliczność ta ogranicza zakres zastosowania termistorów nieorganicznych.

Masa termistorowa według wynalazku charakteryzuje się tym, że składa się z żywicy epoksydowej i sproszkowanego srebra o granulacji mniejszej lub równej 10^{-6} m, w stosunku wagowym polimeru do srebra od 1 : 4,5 do 1 : 5,02 dla termistorów z ujemnym współczynnikiem temperaturowym oporności α /; w stosunku od 1 : 5,15 do 1 : 5,2 dla termistorów z dodatnim współczynnikiem temperaturowym oporności α / oraz w stosunku od 1 : 5,10 do 1 : 5,15 dla termistorów ze zmiennym współczynnikiem temperaturowym oporności α /, który przybiera wartość dodatnią w temperaturze niższej od temperatury krytycznej mieszczącej się w granicach od 36°C do 80°C .

Oporność elektryczną przedmiotowej masy termistorowej można kształtować w szerokim zakresie wartości liczbowych i różnej zależności od temperatury. Jest to możliwe przez odpowiednie domieszkowanie polimeru sproszkowanym srebrem.

Jak pokazano na wykresie I przy koncentracji srebra 0 - 490 oporność elektryczna prawie nie ulega zmianie; przy zwiększaniu koncentracji do wartości 490 - 520 tak zwanej "krytycznej" następuje gwałtowny spadek oporności o kilka do kilkunastu rzędów wielkości po czym przy dalszym wzroście koncentracji srebra oporność elektryczna zmienia się w zakresie jednego rzędu wielkości.

Przedział koncentracji, dla której występuje gwałtowna zmiana oporności jest na ogół niewielki, i tak na przykład dla kompozycji żywicy epoksydowej z sadzą acetylenową wynosi 0,05%. Przedział ten można poszerzyć drogą odpowiednich zabiegów technologicznych na przykład przez prowadzenie polimeryzacji w podwyższonej temperaturze. Kompozycje z różnych obszarów koncentracji przedziału przejściowego wykazują cechy: dielektryków, półprzewodników i przewodników, ze wszystkimi konsekwencjami zależności od napięcia i temperatury. Kompozycje o odpowiednio dobranym składzie, w pewnych przedziałach temperatury wykazują cechy przewodników metalicznych, a w innych temperaturach cechy półprzewodników.

Szczególnie duże możliwości modyfikowania elektrycznych właściwości kompozycji daje mieszanie materiałów o bardzo różnych właściwościach: na przykład sproszkowane srebro i żywice epoksydowe. Interesujący nas przedział koncentracji rozciąga się od 490 części wagowych srebra na 100 części żywicy epoksydowej do 520 cz.wag. srebra płatkowego na 100 cz. żywicy /wykres I/. Jeśli przyjąć, że oporność właściwa półprzewodnika zmienia się z temperaturą w postaci: $\rho = A \exp\left(\frac{B}{T}\right)$, wówczas chcąc posługiwać się przyjętym w zastosowaniach praktycznych wzorem: $\rho/T = \rho_0 / 1 + \alpha \Delta T$. Temperaturowy współczynnik oporności należy określić: $\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT}$, który dla masy półprzewodzącej wynosi: $\alpha = - \frac{B}{T^2}$.

Wykres II przedstawia zależność oporności właściwej od temperatury dla kompozycji: 490, 500, 510, 512, 515, 520 części wagowych srebra płatkowego na 100 części wagowych żywicy epoksydowej w zależności od odwrotności temperatury.

Dla kompozycji 490 i 500 cz. wag. srebra na 100 części wagowych żywicy obserwuje się dwie wartości stałej B /temperatura aktywacji/, które są dodatnie a przez co współczynnik α jest ujemny.

Dla kompozycji 510, 512 i 515 części wagowych srebra na 100 części wagowych żywicy obserwuje się także dwie wartości stałych B - dla poszczególnych kompozycji z tym, że w przedziale temperatur niższych parametr B jest ujemny przez co temperaturowy współczynnik oporu staje się dodatni zmieniając powyżej pewnej temperatury krytycznej - ściśle określonej dla danej kompozycji - swój znak i wartość bezwzględną, dzięki odpowiedniej zmianie znaku i wartości bezwzględnej parametru B. Kompozycja o zawartości 520 cz. wag. srebra na 100 cz.wag. żywicy charakteryzuje się już dodatnią wartością współczynnika temperaturowego oporu $-\alpha$ dzięki zachowaniu stałej ujemnej wartości parametru B w przedziale temperatury od 20°C do 100°C.

Przykłady wykonania:

P r z y k ł a d I. W celu uzyskania organicznej masy termistorowej należy do ciekłej, nieutwardzonej żywicy epoksydowej dodać srebro płatkowe sk 25 w proporcji wg 1 : 4,9. Po dokładnym wymieszaniu dodaje się utwardzacza - trójetylenoczteroaminy w proporcji 1 cz. wag. na 10 cz. wag. żywicy i miesza się. Należy następnie nanieść kroplę kompozycji 3 mm³, na płytkę ze szkła organicznego i włożyć w nią dwa posrebrzone druty miedziane, tak aby zachować odległość między nimi rzędu 6 mm, średnica drutów nie powinna przekraczać wartości 0,2 mm. Po utwardzeniu kompozycji w temperaturze 60°C przez ~1 godz. tak przygotowany termistor jest gotowy do użytku i charakteryzuje się ujemnym współczynnikiem temperaturowym oporu α /4/ ze stałą $B \approx 1,38 \cdot 10^4 K$ dla temperatur niższych od 90°C, $B \approx 1,50 \cdot 10^4 K$ dla temperatur wyższych od ~90°C.

P r z y k ł a d II. Postępując jak poprzednio z kompozycją o zawartości 5,10 cz. wag. srebra na 1 cz. wag. żywicy można otrzymać element termistorowy charakteryzujący się

dodatnią wartością współczynnika temperaturowego oporu α /4/ ze stałą $B \approx -2,45 \cdot 10^4 K$ do temperatury $36^\circ C$ oraz ujemną wartością tego współczynnika ze stałą $B \sim 1,1 \cdot 10^4 K$ dla temperatur wyższych od $36^\circ C$.

Z a s t r z e ż e n i e p a t e n t o w e

Masa termistorowa, z n a m i e n n a t y m, że składa się z żywicy epoksydowej i sproszkowanego srebra o granulacji mniejszej lub równej $10^{-6} m$, w stosunku wagowym polimeru do srebra od 1 : 4,5 do 1 : 5,2 dla termistorów o ujemnym współczynniku temperaturowym oporności α / w stosunku od 1 : 5,15 do 1 : 5,2 dla termistorów z dodatnim współczynnikiem temperaturowym oporności α /; w stosunku od 1 : 5,10 do 1 : 5,15 dla termistorów ze zmiennym współczynnikiem temperaturowym oporności α /.



