

①⑫

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: **80102903.4**

⑤① Int. Cl.<sup>3</sup>: **H 01 C 7/10, H 01 C 17/00**

②② Anmeldetag: **23.05.80**

③⑩ Priorität: **30.05.79 DE 2922035**

⑦① Anmelder: **SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT Berlin und München, Postfach 22 02 61, D-8000 München 22 (DE)**

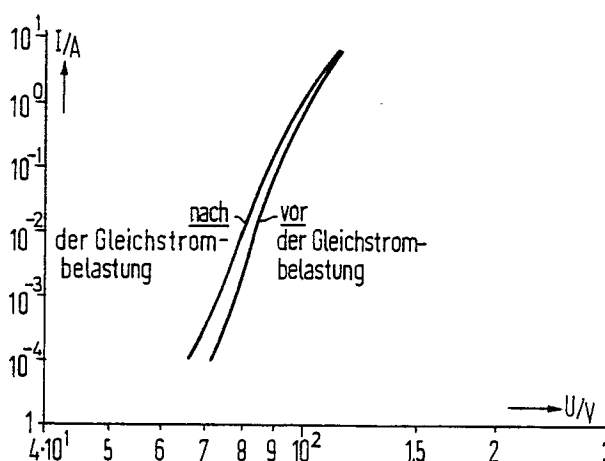
④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung: **10.12.80**  
**Patentblatt 80/25**

⑦② Erfinder: **Beer, August, Dr., Dipl.-Phys., Wörnbrunnerstrasse 29, D-8024 Deisenhofen (DE)**  
Erfinder: **Fröscher, Elli, Englschalkingerstrasse 239, D-8000 München 81 (DE)**

⑧④ Benannte Vertragsstaaten: **FR GB IT**

⑤④ **Zinkoxid-Varistor.**

⑤⑦ ZnO-Varistor, insbesondere Mittelspannungsvaristor mit folgender Zusammensetzung seiner Ausgangskomponenten: 93 bis 98 At% Zn, 0,6 bis 1,0 At% Bi, 0,9 bis 1,3 At% Co Rest Mn, Sb, Cr, Ni, Ti, Sn.



SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT.  
Berlin und München

Unser Zeichen  
VPA 79 P 1088 EUR

ZnO-Varistor

Die Erfindung betrifft einen ZnO-Varistor, insbesondere Mittelspannungsvaristor, mit einer Ansprechspannung von ca. 50 bis 130 V.

- 5 Varistoren, bestehend aus Zinkoxid als Hauptbestandteil und weiteren Metalloxiden wie  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$  usw., besitzen im Hochspannungsbereich eine Ansprechfeldstärke von etwa 150 bis 180 V/mm. Bei einer Ansprechspannung von ca. 50 bis 130 V besitzen die vor-
- 10 stehenden Varistoren folglich eine Keramikdicke von etwa 0,35 bis 0,9 mm. Derartig dünne Scheiben lassen sich aber nicht mehr mittels des bekannten Formpreßverfahrens herstellen. Bei ihrer Sinterung verziehen sich nämlich die Scheiben, weshalb auf die so entstandenen unebenen
- 15 Stirnflächen der Scheiben keine Elektroden im Siebdruckverfahren aufgebracht werden können. Versucht man diesem Nachteil dadurch zu entgehen, daß man die dünnen Scheiben in Längstechnik herstellt, so entstehen durch dieses sehr aufwendige Verfahren erhöhte Kosten; insbe-

sondere entstehen bei der Weiterverarbeitung der geläpften Scheiben, z.B. bei ihrer Belegung mit Silberelektroden und beim Prüfsortieren Schwierigkeiten infolge der Bruchanfälligkeit der Varistorscheiben.

5

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Mittelspannungsvaristor zu schaffen, dessen Ansprechfeldstärke ca. 60 V/mm beträgt, was bei einer Varistorspannung von 50 bis 130 V einer mühelos bearbeitbaren Scheibendicke von ca. 0,9 bis 2,2 mm entspricht.

10

Zur Lösung dieser Aufgabe schlägt die Erfindung einen ZnO-Varistor vor, der sich durch folgende Zusammensetzung seiner Ausgangskomponenten auszeichnet:

15

93 bis 98	At% Zn
0,6 bis 1,0	At% Bi
0,9 bis 1,3	At% Co
<hr/>	
Rest Mn, Sb, Cr, Ni, Ti, Sn.	

20

Ein bevorzugtes Ausführungsbeispiel zeichnet sich durch folgende Zusammensetzung seiner Ausgangskomponentenaus:

25

96,45	At% Zn
0,80	At% Bi
1,16	At% Co
0,60	At% Mn
0,20	At% Sb
0,25	At% Cr
0,14	At% Ni
0,20	At% Ti
0,20	At% Sn.

30

Die homogene und mit einem Bindemittel, z.B. Polyäthylenglycol versetzte Mischung, bestehend aus den Oxiden der vorgenannten Ausgangskomponenten wird üblicherweise gepreßt, bei ca. 1100 bis 1200°C, insbesondere 1150°C,

35

etwa 7 bis 12 Stunden, insbesondere ca. 10 Stunden,  
unter O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre, insbesondere in Luft, ge-  
sintert, langsam auf wenige 100°C, z.B. 300°C abgekühlt  
und schließlich von 750 bis 500°C unter Luftabschluß,  
5 insbesondere in N<sub>2</sub>, getempert.

Der Nichtlinearitätskoeffizient des so hergestellten  
ZnO-Varistors, der durch folgende Beziehung

10

$$\alpha = \frac{\log J_2 - \log J_1}{\log U_2 - \log U_1}$$

bestimmt ist und ein Maß für die Strom-Spannungskenn-  
15 liniensteilheit darstellt, besitzt den Wert 25 und ist  
als solcher geringer als der Wert von geläpften Vari-  
storscheiben, deren Ansprechfeldstärke etwa 170 V/mm  
( $\alpha \approx 30$ ) beträgt. Ein Vergleich der Kurven 1 und 2 gemäß  
Figur 1 zeigt jedoch, daß der Nichtlinearitätskoeffi-  
20 zient der erfindungsgemäßen Varistoren vielen Anwendun-  
gen genügt.

Der Zusatz von B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaCO<sub>3</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in folgenden Men-  
25 gen hat sich als äußerst vorteilhaft erwiesen:

ca. 0,5 bis 0,01 Gew% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
ca. 0,005 bis 0,03 Gew% BaCO<sub>3</sub>  
ca. 0,01 bis 0,006 Gew% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

30 Durch diese Zusätze konnte die Konstanz der Varistor-  
spannung  $-\Delta U/U_V$  ( $U_V$  = Spannungsabfall am Varistor bei  
einem eingepprägten Strom von 1 mA) nach einer höchstzu-  
lässigen Gleichstrombelastung bei 85°C und 60 Stunden  
von dem unbefriedigenden Wert von -25 % auf 6 % beim

1 mA-Punkt und von dem gleichfalls unbefriedigenden Wert von -45 % auf 8 % beim 100  $\mu$ A-Punkt angehoben, d.h. verbessert werden (siehe Fig. 2).

- 5 Durch diese Verbesserung der Konstanz der Varistorspannung können ohne Lappen Varistoren für den mittleren Spannungsbereich hergestellt werden, was in den Fällen, in denen die Steilheit der Strom-Spannungskennlinie nicht von ausschlaggebender Bedeutung ist, zu einer we-
- 10 nig aufwendigen Herstellung von Varistoren führt.

Die Erfindung wird nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels erläutert.

- 15 Es werden die Oxide folgender Zusammensetzung ihrer Ausgangskomponenten:

	0,80 At% Bi
	1,16 At% Co
	0,60 At% Mn
20	0,20 At% Sb
	0,25 At% Cr
	0,14 At% Ni
	0,20 At% Ti
	0,20 At% Sn

	zusätzlich	0,05 Gew% $B_2O_3$
25		0,01 Gew% $BaCO_3$
		0,001 Gew% $Al_2O_3$

- zunächst naß in einer Kugelmühle ca. 8 Std. gemischt.
- 30 Getrennt hierzu werden 96,45 At% Zn bzw. ZnO während ca. 2 Std. gleichfalls naß in einer Kugelmühle aufgeschlämmt. Anschließend werden beide Mischungen zusammengeschüttet und in einem weiteren 8-stündigen Prozeß homogen vermischt, getrocknet und zur Verbesserung der
- 35 Preßfähigkeit mit einem Bindemittel, z.B. Polyäthylen-

glycol versetzt. Die hieraus gepreßten Scheiben werden unter Luftatmosphäre bei  $1150^{\circ}\text{C}$  ca. 10 Std. gesintert und anschließend langsam auf ca.  $300^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Nach einem Tempervorgang in  $\text{N}_2$  bei ca.  $750^{\circ}\text{C}$  werden die Vari-  
5 storscheiben an ihren Stirnflächen mit Silberbelegungen kontaktiert.

Derart hergestellte Varistoren mit einem Durchmesser von z.B. 10 mm besitzen folgende Eigenschaften:

10

$U_V (1 \text{ mA}) = 60 \text{ V}$ ,  $\alpha = 25$ , Stoßstrombelastung: 250 Ampere 100 mal, Abweichung von  $U_V \leq 10 \%$  bei  $100 \mu\text{A}$ , Gleichstrombehandlung 400 mW bei  $85^{\circ}\text{C}$ , Abweichung von

15

$U_V \leq 10 \%$ .

4 Patentansprüche

2 Figuren

Patentansprüche

1. ZnO-Varistor, insbesondere Mittelspannungsvaristor, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung seiner Ausgangskomponenten:

- 5                    93 bis 98 At% Zn  
                    0,6 bis 1,0 At% Bi  
                    0,9 bis 1,3 At% Co  
                    Rest Mn, Sb, Cr, Ni, Ti, Sn.

- 10 2. ZnO-Varistor nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Zusammensetzung:

- 96,45 At% Zn  
                    0,80 At% Bi  
15                    1,16 At% Co  
                    0,60 At% Mn  
                    0,20 At% Sb  
                    0,25 At% Cr  
                    0,14 At% Ni  
20                    0,20 At% Ti  
                    0,20 At% Sn.

3. ZnO-Varistor nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet durch folgende Zusätze:
- 25

                    ca. 0,5 bis 0,01 Gew%  $B_2O_3$   
                    0,005 bis 0,03 Gew%  $BaCO_3$   
                    0,001 bis 0,006 Gew%  $Al_2O_3$

- 30 4. Verfahren und Herstellung eines ZnO-Varistors nach Anspruch 1 und einem der Ansprüche 2 und 3, dadurch gekennzeichnet, daß eine homogene und mit einem Bindemittel versetzte Mischung, bestehend aus den Ausgangskom-

0019889

- 7 -

79 P 1088 EUR

ponenten:

5

93 bis 98 At% Zn

0,6 bis 1,0 At% Bi

0,9 bis 1,3 At% Co

Rest Mn, Sb, Cr, Ni, Ti, Sn

bei ca. 1100 bis 1200°C, insbesondere 1150°C, vorzugsweise 7 bis 12 Std., insbesondere 10 Std., unter O<sub>2</sub>-haltiger Atmosphäre, insbesondere Luft, gesintert, langsam auf wenige 100°C abgekühlt und schließlich bei ca. 500 bis 750°C unter Luftabschluß, insbesondere Stickstoff, getempert wird.



1/1  
FIG 1

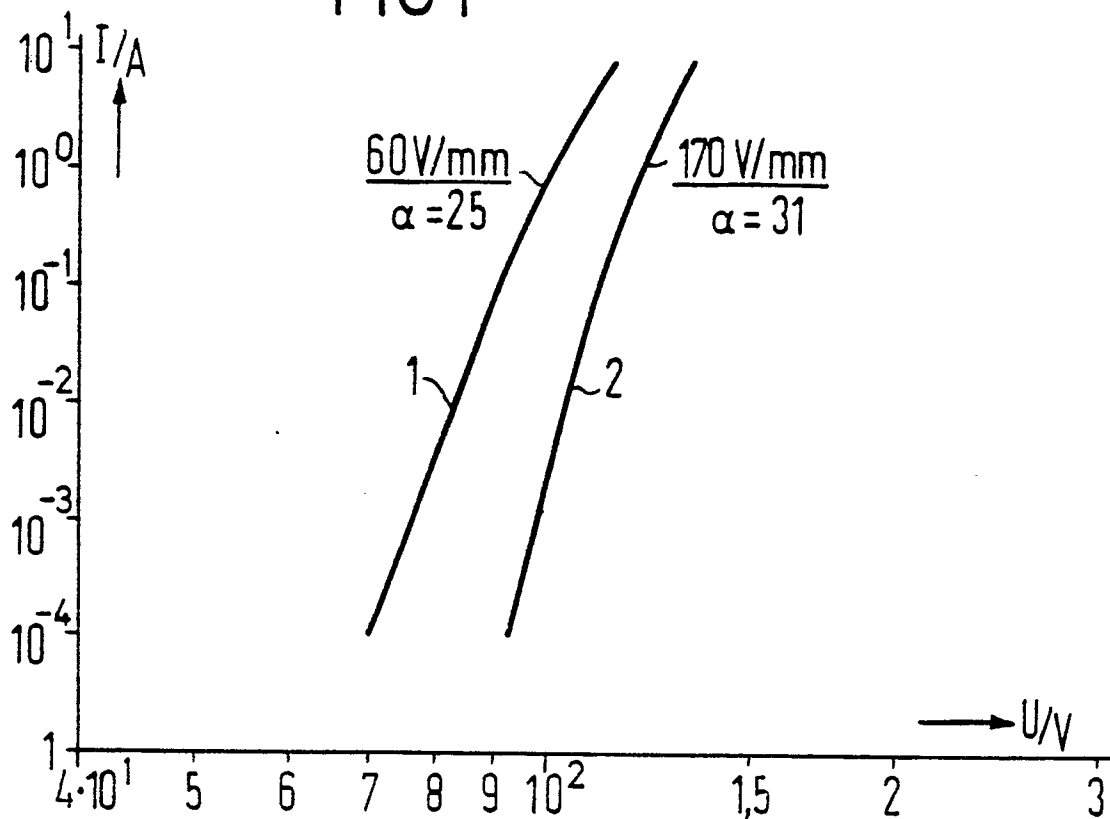
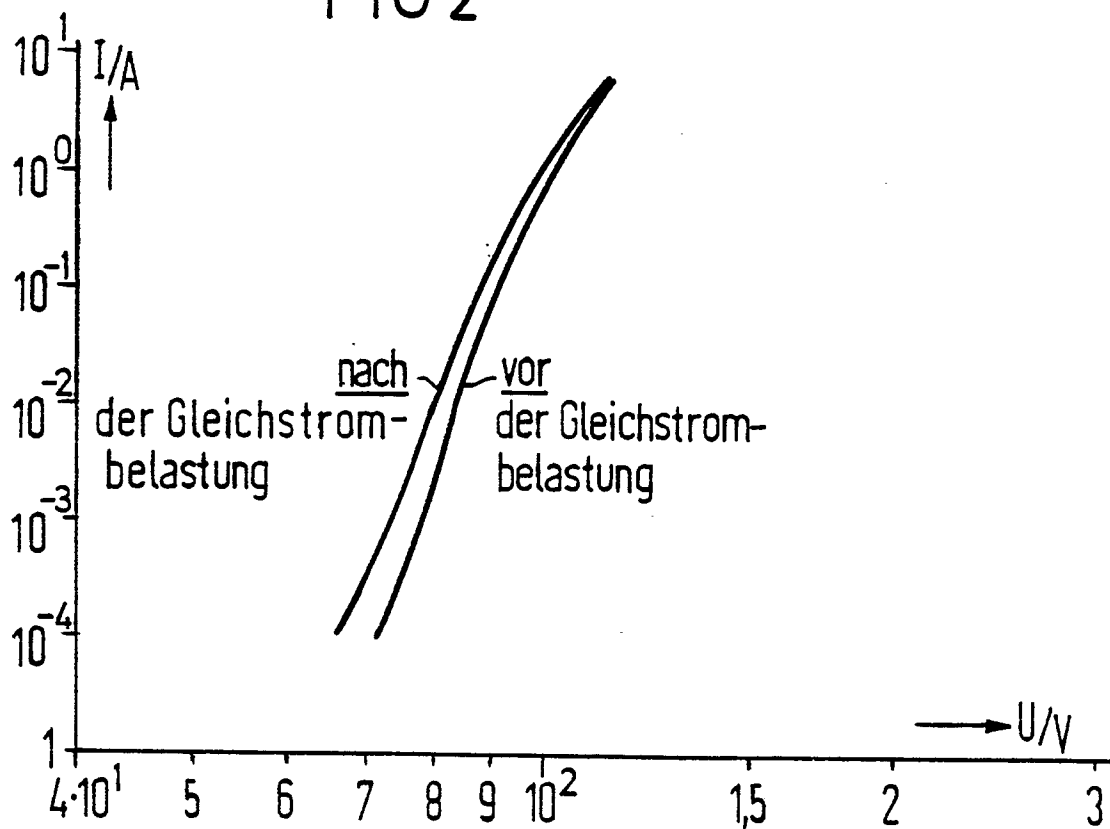


FIG 2





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0019889

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2903

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	<u>FR - A - 2 246 038</u> (GENERAL ELECTRIC)  * Seite 4, Zeile 16 bis Seite 7, Zeile 20; Patentansprüche *  --	1,2	H 01 C 7/10 17/00
X	<u>DE - A - 2 642 567</u> (GENERAL ELECTRIC)  * Seite 11, Absatz 2 bis Seite 18, Absatz 3; Patentansprüche *  --	1-4	
	<u>DE - A - 2 657 805</u> (GENERAL ELECTRIC)  * Seite 14, Absatz 3 bis letzten Absatz *  --	1,3,4	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)  H 01 C 7/10 7/12 17/00 17/30 C 04 B 35/00
	<u>NL - A - 75 12 533</u> (GENERAL ELECTRIC)  * Patentansprüche *  --	1,3	
	<u>DE - A - 2 740 566</u> (SIEMENS)  * Patentansprüche *  ----	4	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE  X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	05-09-1980	GORUN	