

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 649 150 A1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94115003.9**

(51) Int. Cl.⁶: **H01C 7/00, H01C 7/02, H01C 7/10**

(22) Anmeldetag: **23.09.94**

(30) Priorität: **15.10.93 CH 3124/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.04.95 Patentblatt 95/16

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR IT LI SE

(71) Anmelder: **ABB RESEARCH LTD.**
Affolternstrasse 52
CH-8050 Zürich 11 (CH)

(72) Erfinder: **Greuter, Felix, Dr.**
Im Bettliacher 8
CH-5406 Baden (CH)
Erfinder: **Strümpfer, Ralf, Dr.**
Oberriedenstrasse 35b
CH-5412 Gebenstorf (CH)

(74) Vertreter: **Kaiser, Helmut, Dr. et al**
ABB Management AG,
Abt. TEI - Immaterialgüterrecht
CH-5401 Baden (CH)

(54) **Verbundwerkstoff.**

(57) Der Verbundwerkstoff weist einen Füllstoff und eine den Füllstoff einbettende Matrix auf. Mindestens eine physikalische Grösse ruft bei diesem Verbundwerkstoff durch Einwirkung auf den Füllstoff und/oder die Matrix mindestens zwei nichtlineare Änderungen einer Werkstoffeigenschaft oder mindestens eine nichtlineare Änderung jeweils einer von mindestens zwei Werkstoffeigenschaften hervor.

Der Füllstoff enthält überwiegend eine Komponente mit Teilchen von Kern-Schale-Struktur und/oder von körniger Gefügestruktur. Füllstoff mit Teilchen von körniger Gefügestruktur enthält jedoch keine weitere Füllstoffkomponente mit elektrisch leitfähigen Teilchen, deren elektrische Leitfähigkeit höher ist als die elektrische Leitfähigkeit der Teilchen von körniger Gefügestruktur bei der Einwirkung eines zu einer nichtlinearen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes führenden elektrischen Feldes.

Der Verbundwerkstoff ist einfach herstellbar und kann durch geeignete Auswahl des Füllstoffs und der Matrix hinsichtlich seiner Werkstoffeigenschaften leicht an ein vorgegebenes Anforderungsprofil angepasst werden.

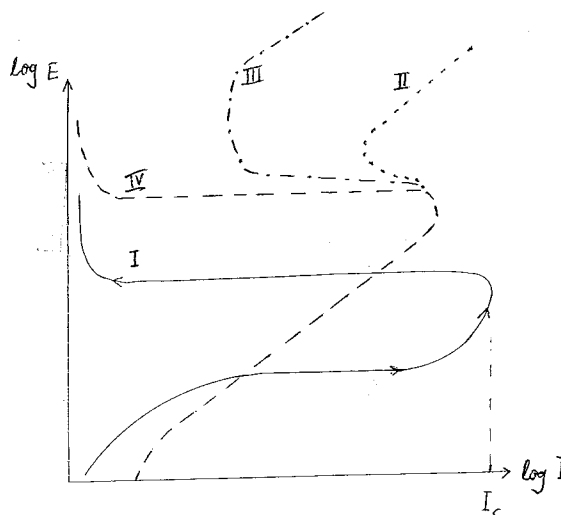


FIG.1

EP 0 649 150 A1

TECHNISCHES GEBIET

Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem Verbundwerkstoff mit einem Füllstoff und einer den Füllstoff einbettenden Matrix, bei dem mindestens eine physikalische Grösse durch Einwirkung auf den Füllstoff und/oder die Matrix mindestens zwei nichtlineare Änderungen einer Werkstoffeigenschaft oder mindestens eine nichtlineare Änderung jeweils einer von mindestens zwei Werkstoffeigenschaften hervorruft.

STAND DER TECHNIK

Aus EP 0 548 606 A2 ist ein elektrischer Widerstand bekannt. Dieser Widerstand enthält einen Widerstandskörper aus einem Verbundwerkstoff mit einem Polymer als Matrix. In die polymere Matrix sind als Füllstoffe ein elektrisch leitfähiges Pulver, etwa Russ, und ein pulverförmiges Varistormaterial, etwa auf der Basis eines Sprühgranulates, eingebettet. Bei diesem Widerstand bildet das elektrisch leitfähige Pulver im Normalbetrieb durch den Widerstandskörper hindurchgehende Strompfade aus. Oberhalb eines bestimmten Wertes des Stromes erwärmt sich der Widerstandskörper intensiv. Die Polymermatrix dehnt sich stark aus und trennt so die den Strompfad bildenden Teilchen des elektrisch leitfähigen Füllstoffes. Der Strom wird unterbrochen. Steigt hierbei die Spannung am oder lokal im Widerstandskörper zu stark an, so bilden die Teilchen des Varistormaterials oberhalb eines vorgegebenen Grenzwertes der Spannung lokal oder durch den ganzen Widerstandskörper hindurch perkolierende Pfade aus, welche die unerwünscht hohe Spannung ableiten. Für die zuvor beschriebenen und durch ein nichtlineares Verhalten des Verbundwerkstoffes hinsichtlich des geführten Stromes bzw. der anliegenden Spannung hervorgerufenen Funktionen der Stromunterbrechung und der Spannungsbegrenzung werden jedoch zwei verschiedene Füllstoffe benötigt. Dies ist für manche Anwendungen unerwünscht und kann gegebenenfalls zu Schwierigkeiten, bei der Herstellung des Verbundwerkstoffes führen.

KURZE DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

Der Erfindung, wie sie in Patentanspruch 1 angegeben ist, liegt die Aufgabe zugrunde, einen Verbundwerkstoff der eingangs genannten Art anzugeben, welcher einfach herstellbar ist und durch geeignete Auswahl des Füllstoffs und der Matrix hinsichtlich seiner Werkstoffeigenschaften leicht an ein vorgegebenes Anforderungsprofil angepasst werden kann.

Der Verbundwerkstoff nach der Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass er durch geeignete

Auswahl von Füllstoff und Matrix leicht an ein Anforderungsprofil angepasst werden kann, welches mindestens zwei Werkstoffeigenschaften mit nichtlinearem Verhalten umfasst.

Der Füllstoff und/oder die Matrix können gegenüber einer äusseren physikalischen Grösse durch eine Strukturänderung, beispielsweise einen Phasenübergang von fest nach flüssig, reagieren, durch die eine nichtlineare Änderung einer Werkstoffeigenschaft, beispielsweise der elektrischen Leitfähigkeit, hervorgerufen wird. Eine nichtlineare Änderung einer Werkstoffeigenschaft kann aber auch durch das Einwirken der äusseren physikalischen Grössen, beispielsweise eines elektrischen Feldes, ohne Strukturänderung hervorgerufen werden.

Nachfolgend wird eine Matrix als aktiv bezeichnet, wenn sie beim Einwirken einer oder mehrerer physikalischer Grössen eine Strukturänderung erfährt, welche zu einer nichtlinearen Änderung einer Werkstoffeigenschaft des Verbundwerkstoffes führt. Eine Matrix wird als passiv bezeichnet, wenn sie beim Einwirken einer oder mehrerer physikalischer Grössen keine Strukturänderung erfährt und somit auch keine nichtlineare Änderung einer Werkstoffeigenschaft des Verbundwerkstoffes hervorruft.

Als Matrix ist im allgemeinen ein Polymer, beispielsweise ein Thermo- und/oder Duroplast und/oder ein Elastomer, vorgesehen. Als Matrix kann gegebenenfalls aber auch ein anorganisches Material, beispielsweise Glas, Keramik, etwa auf der Basis von ZrO_2 , Quarz, Geopolymer und/oder Metall, vorgesehen sein. Die Matrix ist überwiegend aus Feststoffen aufgebaut, kann gegebenenfalls aber auch flüssig sein. Die Matrix kann passiv sein, ist jedoch im allgemeinen so ausgewählt, dass sie in aktiver Weise auf Temperaturänderungen (Polyäthylen), Druck (Elastomere oder mit deformierbaren Teilchen, wie Hohlkugeln, gefüllte Thermoplaste), oder elektrische Felder (piezoelektrische Polymere, wie Polyvinylidenfluorid) mit Strukturänderungen reagiert.

Der Füllstoff sollte Teilchen von Kern-Schale-Struktur oder von körniger Gefügestruktur mit mittleren Teilchengrössen von typischerweise bis zu einigen 100 μ enthalten. Wenn der Füllstoff eine Komponente mit Teilchen von körniger Gefügestruktur aufweist, sollte der Verbundwerkstoff jedoch keine Füllstoffkomponente mit elektrisch leitfähigen Teilchen enthalten, deren elektrische Leitfähigkeit höher ist als die elektrische Leitfähigkeit der Teilchen von körniger Gefügestruktur bei der Einwirkung eines zu einer nichtlinearen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes führenden elektrischen Feldes.

Die Schalen der Teilchen von Kern-Schale-Struktur sind mit Vorteil aus Isoliermaterial, wohingegen die Kerne dieser Teilchen vorzugsweise aus

elektrisch leitendem und/oder elektrisch halbleitendem Material bestehen.

Bestehen die Schalen dieser Teilchen aus einem Chalkogenid, wie insbesondere einem Oxid oder Sulfid, einem Nitrid, Phosphid und/oder Sulfat, so sollten sie derart bemessen sein, dass sich bei einem vorgegebenen Wert eines im Verbundwerkstoff wirkenden elektrischen Feldes die elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes nichtlinear ändert. Befinden sich die Teilchen dann in einer vom einem thermo- oder duroplastischen Polymer gebildeten passiven Matrix, so kann sich bei geeigneter Auswahl des Materials der Kerne bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes die elektrische Leitfähigkeit dieses Verbundstoffes zweimal nichtlinear ändern. Eine erste dieser nichtlinearen Änderungen bewirkt eine Spannungsbegrenzung, eine zweite eine Strom- bzw. Leistungs- bzw. Energiebegrenzung. Befinden sich hingegen die Teilchen in einer von einem thermo- oder duroplastischen oder elastomeren Polymer gebildeten aktiven Matrix, dann kann zusätzlich noch eine dritte nichtlineare Änderung der Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes erreicht werden, welche dem zusätzlichen Selbstschutz des Verbundwerkstoff vor zu grosser Leistungsaufnahme und damit vor Überhitzung dient. Mit Vorteil können die Kerne dotiertes V_2O_3 oder dotiertes $BaTiO_3$ und die isolierenden Schalen VO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , BaO , BaS oder $BaSO_4$ enthalten. Auch mit Kernen aus dotiertem oder undotiertem halbleitendem Material, wie insbesondere ZnO , SiC , Si , TiO_2 oder SnO_2 , lassen sich die vorgenannten vorteilhaften Wirkungen erreichen.

Weisen Kerne der Teilchen elektrisch leitendes Material, wie insbesondere TiC , TiB_2 , $BaTi$, $SrTi$, V_2O_3 , Al , Cu , Sn , Ti oder Zn auf und sind die Schalen der Teilchen von einem Material mit hoher Dielektrizitätskonstante gebildet, welche nichtlinear von einer äusseren physikalischen Grösse abhängt, vorzugsweise ein Ferroelektrikum oder ein Antiferroelektrikum, so liegt ein Verbundwerkstoff vor, welcher als Dielektrikum verwendet werden kann.

Ist die Matrix bei einem derartigen Füllstoff von einem elastomeren und daher druckaktiven Polymer gebildet, und enthalten die Schalen ein Bismutat wie insbesondere $BaW_{1/3}Bi_{2/3}O_3$, ein Niobat wie insbesondere $PbFe_{0,5}Nb_{0,5}O_3$, ein Scandat wie insbesondere $PbW_{1/3}Sc_{2/3}O_3$, ein Stannat wie insbesondere $SrSnO_3$, ein Tantalat wie insbesondere $PbFe_{0,5}Ta_{0,5}O_3$, ein Titanat wie insbesondere $BaTiO_3$ oder $SrTiO_3$, ein Zirkonat wie insbesondere $PbZrO_3$, ein Manganit wie insbesondere $PbW_{1/3}Mn_{2/3}O_3$, ein Rhenit wie insbesondere $BaMn_{0,5}Re_{0,5}O_3$, ein Tellurit wie insbesondere $BaMn_{0,5}Te_{0,5}O_3$, ein Wolfram(VI)oxid wie insbesondere $PbMg_{0,5}W_{0,5}O_3$ oder ein Gallium(VI)oxid wie insbesondere $PbW_{1/3}Ga_{2/3}O_3$, allein oder in Mi-

schung, so werden bei einem derartigen Verbundstoff bei Druck- und Temperaturänderungen zwei nichtlineare Änderung der Dielektrizitätskonstante und damit auch des Verlustfaktors erreicht. Diese beiden Änderungen begünstigen die Verwendung eines solchen Verbundwerkstoffes als Dielektrikum einer druckund temperaturabhängigen Kapazität.

Ist die Matrix bei einem derartigen Füllstoff hingegen von einem piezoelektrischen Polymer, insbesondere Polyvinylidenfluorid gebildet, und enthalten die Schalen Bismutat, Niobat, Scandat, Stannat, Tantalat, Titanat, Zirkonat, Manganit, Rhenit, Tellurit, Wolfram(VI)oxid oder Gallium(VI)oxid, allein oder in Mischung, so werden bei einem solchen Verbundwerkstoff bei Änderungen der elektrischen Feldstärke und der Temperatur zwei nichtlineare Änderungen der Dielektrizitätskonstanten hervorgerufen. Dieser Verbundwerkstoff kann daher als Dielektrikum einer spannungs- und temperaturabhängigen Kapazität verwendet werden. Entsprechendes gilt auch für einen Verbundwerkstoff mit einem entsprechendem Füllstoff, aber mit einer von einem aktiven thermo- oder duroplastischen Polymer gebildeten Matrix.

Enthält der Verbundwerkstoff einen Füllstoff, bei dem sowohl die Kerne als auch die Schalen der Teilchen von Kern-Schale-Struktur aus elektrisch leitendem Material gebildet sind, wobei die Kerne und/oder die Schalen bei der Einwirkung von Temperatur eine Strukturänderung erfahren, so kann ein solcher Verbundwerkstoff als PTC-Widerstand Verwendung finden. Zu bevorzugen ist es, bei einem solchen Verbundwerkstoff Kerne aus V_2O_3 und/oder $BaTiO_3$, jeweils in dotierter Form, und Schalen aus elektrisch gut leitendem Material, wie TiB_2 oder TiC , vorzusehen. Die Schalen sollten hierbei eine solche Dicke aufweisen, dass die bei einer Strukturänderung verringerte elektrische Leitfähigkeit der Kerne eine Erhöhung des elektrischen Widerstandes des Verbundwerkstoffes, beispielsweise eine Verdoppelung, bewirkt. Hierdurch kann bei Erreichen einer Grenztemperatur sehr rasch eine Reduzierung eines durch den PTC-Widerstand geführten Stromes, beispielsweise eine Halbierung, erreicht werden. Ist zusätzlich eine aktive Matrix, beispielsweise ein thermo- oder duroplastisches Polymer, vorgesehen, so wird anschliessend durch das langsamer erhitzte Polymer der bereits reduzierte Strom weiter begrenzt.

Die im Füllstoff alternativ oder gegebenenfalls zusammen mit den Teilchen von Kern-Schale-Struktur vorgesehenen Teilchen von körniger Gefügestruktur sind entweder durch Zerkleinern einer Sinterkeramik oder eines polykristallinen Halbleiters oder durch Sprühtrocknen einer Suspension oder Lösung und Calcinieren oder Sintern der sprühtrockneten Teilchen gebildet. Diese Teilchen können ferroelektrisch oder antiferroelektrisch sein und

sind vor allem Bismutat, Niobat, Scandat, Stannat, Tantalat, Titanat, Zirkonat, Manganit, Rhenit, Tellurit, Wolfram(VI)oxid oder Gallium(VI)oxid, allein oder in Mischung sowie dotiert oder undotiert. Die Teilchen können auch aus dotiertem Metalloxid oder -carbid, wie SiC, TiO₂ oder ZnO, und/oder aus BaTiO₃, SrTiO₃, InSb, GaAs oder Si bestehen. Derartige Verbundstoffe weisen bei Temperaturänderungen zwei nichtlineare entgegengesetzt gerichtete Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit auf und können als kombiniertes NTC- und PTC-Widerstandselement eingesetzt werden. Sind die Teilchen mit körniger Struktur in eine aktive Matrix eingebettet, so treten zwei nichtlineare Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit auf, von denen die eine spannungsbegrenzend und die andere strom-, bzw. leistungs- bzw. energiebegrenzend wirkt.

BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung und die damit erzielbaren weiteren Vorteile werden nachfolgend anhand von Zeichnungen näher erläutert. Hierbei zeigt:

Fig. 1 die Strom-Spannungs-Kennlinien von vier Varistoren, in denen als Widerstandskörper gemäss vier Ausführungsbeispielen der Erfindung ausgebildete Verbundwerkstoffe vorgesehen sind,

Fig. 2 einen Teilabschnitt der Strom-Spannungs-Kennlinie eines ersten der in Fig.1 angegebenen vier Varistoren sowie Teilabschnitte der Strom-Spannungs-Kennlinien weiterer Varistoren, welche sich vom ersten Varistor lediglich durch die Höhe des Füllstoffanteils unterscheiden,

Fig. 3 eine Temperatur-Widerstands-Kennlinie des ersten Varistors,

Fig. 4 ein Diagramm, in dem die Dielektrizitätskonstante des Verbundwerkstoffs des ersten Varistors in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil des Verbundwerkstoffs angegeben ist,

Fig. 5 ein Diagramm, in dem der Verlustfaktor des Verbundwerkstoffs des ersten Varistors in Abhängigkeit vom Füllstoffanteil des Verbundwerkstoffs angegeben ist,

Fig. 6 ein Diagramm, in dem die Dielektrizitätskonstante eines Kondensators in Funktion der Temperatur angegeben ist, wobei das Dielektrikum des Kondensators von dem im ersten Varistor vorgesehenen Verbundwerkstoff gebildet ist,

Fig. 7 ein Diagramm, in dem die Dielektrizi-

tätskonstante eines Kondensators in Funktion der Temperatur angegeben ist, wobei der Kondensator als Dielektrikum einen gemäss einer weiteren Ausführungsform der Erfindung ausgebildeten Verbundwerkstoff enthält, und

Fig.8 eine Temperatur-Widerstands-Kennlinie eines PTC-Widerstandes, dessen Widerstandskörper aus einem gemäss einer weiteren Ausführungsform der Erfindung gebildeten Verbundwerkstoff besteht.

WEGE ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

In einer ersten Ausführungsform des Verbundwerkstoffs nach der Erfindung wurde - wie von der Varistorherstellung her bekannt ist - zunächst aus einer Suspension oder einer Lösung von Zinkoxid und Dotierstoffen auf der Basis mehrerer Elemente, wie Bi, Sb, Mn, Co, Al,..., durch Sprühtrocknen ein Granulat mit Teilchendurchmessern zwischen 3 und 300 µm erzeugt. Das Granulat wurde bei Temperaturen von ca. 1200 °C zu einem Pulver gesintert. Die Pulverpartikel sind im wesentlichen kugelförmig ausgebildet und bestehen jeweils aus einer Vielzahl von Körnern, welche nach Art der Hüllenabschnitte einer Fussballhülle aneinandergrenzen. Jedes der Körner eines Pulverpartikels besteht aus ZnO, welches in bekannter Weise mit Bi, Sb, Mn, und/oder weiteren Elementen dotiert ist und elektrischen Strom gut leitet. Zwischen aneinandergrenzenden Körnern befinden sich elektrisch isolierende Korngrenzen, welche beim Anlegen einer Spannung von etwa 3 Volt elektrisch leitend werden. Je nach Auswahl der Dotierstoffe und Art des Herstellverfahrens lassen sich so Pulverpartikel herstellen, welche beim Anlegen von Spannungen zwischen 3 und 200 Volt elektrisch leitend und unterhalb dieser Spannung elektrisch nichtleitend sind. Die Pulverpartikel weisen also hinsichtlich eines äusseren elektrischen Feldes nichtlineares, in erster Linie durch die Korngrenzen bestimmtes Verhalten auf. Anstelle Kugelform können die Pulverpartikel auch Nadel- oder Plattenform aufweisen und können je nach Herstellbedingungen kompakt oder hohl ausgebildet sein.

25, 30, 35, 40 und 45 Teile des vorgenannten Pulvers wurde jeweils intensiv mit Polyäthylen vermischt und durch Heisspressen Verbundwerkstoffe mit einer Polyäthylenmatrix und mit Füllstoffanteilen von 25, 30, 35, 40 und 45 Volumenprozent hergestellt.

Ein 25 Volumenanteile dotiertes ZnO enthaltender Varistor weist die in Fig. 1 angegebene Strom-Spannungs-Kennlinie I auf. Unterhalb einer kritischen Stromstärke I_c verhält sich der Varistor im

wesentlichen wie ein herkömmlicher Varistor auf der Basis einer Sinterkeramik und weist eine stark nichtlineare Abhängigkeit des von ihm geführten Stromes I von der anliegenden Spannung E ab. Der Strom wird hierbei in perkolierenden, von Pulverpartikeln gebildeten Pfaden geführt. Oberhalb der kritischen Stromstärke I_c wird die Polymermatrix auf Temperaturen höher als die Schmelztemperatur von Polyäthlen erhitzt. Die Polymermatrix dehnt sich aus und unterbricht die stromführenden Pfade. Der Varistor geht nun wieder in einen hochohmigen Zustand über und sperrt den Strom. Durch die Aktivierung der Matrix oberhalb der kritischen Stromstärke I_c wird also erreicht, dass eine unzulässige Erwärmung des Varistors vermieden wird.

Aus Fig. 2 ist zu ersehen, dass mit zunehmendem Füllstoffanteil ff [Volumenprozent] das nichtlineare Verhalten des Varistors verbessert wird. Ausreichend gutes nichtlineares Verhalten hinsichtlich der äusseren Spannung E wird mit Füllstoffanteilen von ca. 30 bis 50 Volumenprozent erreicht. Bei diesen Füllstoffanteilen wird auch durch Aktivierung der Polymermatrix in sicherer Weise eine Überhitzung des Varistors vermieden.

Aus Fig. 3 ist zu ersehen, dass ein Varistor mit dem zuvor beschriebenen Verbundwerkstoff auch als NTC- oder PTC-Element eingesetzt werden kann. Beim Erwärmen verringert sich nämlich bei Temperaturen T zwischen 20 und 80 °C der spezifische Widerstand R des Verbundwerkstoffs nichtlinear, um sich bei Temperaturen zwischen 110 und 130 °C nichtlinear wieder zu erhöhen. Hierbei wird die erste Widerstandsänderung durch das halbleitende Zinkoxid des Füllstoffs und die zweite Widerstandsänderung durch die bei ca. 110 bis 130 °C aktive Polymermatrix hervorgerufen.

Aufgrund der kapazitiven Wirkung, die durch die Korngrenzen der einzelnen Pulverteilchen hervorgerufen werden (Raumladungen), kann der im Varistor vorgesehene Verbundwerkstoff auch als Dielektrikum eines Kondensators eingesetzt werden. Die Grössen der Dielektrizitätskonstanten und des Verlustfaktors $\tan \delta$ des Verbundwerkstoffes in Funktion des Füllstoffanteils ff [Volumenprozent] sind aus den Figuren 4 und 5 ersichtlich. Aus diesen Figuren ist zu entnehmen, dass mit Füllstoffanteilen zwischen 25 und 50 Volumenprozent für viele Kondensatoranwendungen ausreichend gute dielektrische Eigenschaften erreicht werden. Bei Temperaturerhöhung werden die Dielektrizitätskonstante und der Verlustfaktor nichtlinear erhöht. Aus Fig. 6 ist dies anhand des Temperaturganges der Dielektrizitätskonstante ϵ eines Verbundwerkstoffes mit einem Füllstoffanteil von 25 Volumenprozent ersichtlich. Entsprechendes gilt für den Verlustfaktor dieses Verbundwerkstoffes.

In einer weiteren Ausführungsform des Verbundwerkstoffs nach der Erfindung ist als Füllstoff ein ferro- oder antiferroelektrisches Material, beispielsweise Bariumtitanat, und als Polymermatrix ein Duromer auf der Basis von Epoxid vorgesehen. Bei diesem Verbundwerkstoff verhält sich die Matrix beim Erwärmen passiv. Wie aus Fig. 7 ersichtlich ist, steigt oberhalb einer Temperatur von ca. 60 °C die Dielektrizitätskonstante ϵ des Verbundwerkstoffs nichtlinear an. Dies führt zu einer nichtlinearen Kapazitätsänderung eines mit einem solchen Verbundwerkstoff als Dielektrikum versehenen Kondensators. Darüber hinaus tritt eine zusätzliche nichtlineare Änderung der Dielektrizitätskonstanten beim Anlegen von Hochspannung auf.

In einem anderen Ausführungsbeispiel werden als Füllstoffe Teilchen von Schale-Kern-Struktur verwendet. Einer dieser Füllstoffe enthält Kerne aus leitendem Material, wie insbesondere V_2O_3 , und Schalen aus einem Oxid, wie insbesondere VO_2 oder V_2O_5 . Werden solche Füllstoffe mit Volumenanteilen von typischerweise 20 bis 50 Volumenprozent in eine passive Matrix, beispielsweise ein Duroplast auf der Basis von Epoxid, eingebettet, so lässt sich ein solcher Verbundwerkstoff mit Vorteil als Widerstandskörper eines Varistors verwenden. Die Strom-Spannungs-Kennlinie eines Varistors mit einem Widerstandskörper auf der Basis einer Epoxidmatrix und eines Kerne aus V_2O_3 und Schalen aus VO_2 enthaltenden Füllstoffs ist in Fig. 1 dargestellt und mit dem Bezugszeichen II gekennzeichnet. Aus dieser Kennlinie ist zu ersehen, dass oberhalb einer vorgegebenen Grenzspannung der vom Varistor geführte Strom nichtlinear anwächst und damit die anliegende Spannung begrenzt. Diese Begrenzung ist zwar wesentlich geringer als bei dem Varistor auf der Basis vom Polymer und ZnO (Kennlinie I), reicht jedoch für viele Anwendungen, insbesondere im Niederspannungsbereich, vollkommen aus. Sobald der Varistor eine vorgegebene Grenzleistung aufgenommen hat und auf eine einen PTC-Effekt bestimmende Grenztemperatur aufgeheizt ist, ändert das zuvor elektrisch leitende V_2O_3 seine Struktur und bildet eine nichtleitende Phase. Hierdurch wird die im Varistor umgesetzte Leistung nichtlinear begrenzt. Durch die zweite nichtlineare Änderung der Kennlinie wird entsprechend dem Varistor mit der Kennlinie I ein Selbstschutz vor zu grosser Leistungsaufnahme erreicht.

Der Selbstschutz kann verbessert werden, wenn der Füllstoff anstelle der Kerne aus V_2O_3 Kerne aus dotiertem $BaTiO_3$ enthält. Die Schalen werden hierbei mit Vorteil von BaO , BaS , $BaSO_4$, V_2O_3 , VO_2 oder TiO_2 gebildet. Da $BaTiO_3$ bei einer vorgegebenen Grenztemperatur infolge einer Strukturänderung einen wesentlich stärkeren PTC-Effekt hervorruft als V_2O_3 , begrenzt ein solcher Varistor

die Leistung erheblich stärker als der zuvor beschriebene Varistor. Dies kann aus seiner mit dem Bezugszeichen III bezeichneten Kennlinie aus Fig. 1 entnommen werden.

Ein ähnlicher Selbstschutz bei ähnlichem Varistorverhalten lässt sich erreichen, wenn die von einer isolierenden Schale umgebenen Kerne halbleitendes Material, wie z.B. Si, SiC, SnO₂, TiO₂ oder ZnO, enthalten. Durch Verwendung einer Matrix aus einem aktivem Polymer, beispielsweise einem Thermoplast, wie Polyäthylen, kann bei einem solchen Varistor wie auch bei den zuvor beschriebenen beiden Varistoren mit Kernen aus V₂O₃ und BaTiO₃ der Selbstschutz durch einen entsprechend dem Varistor mit der Kennlinie I von der Polymermatrix bewirkten PTC-Übergang ganz erheblich verbessert werden. Dies kann aus seiner mit dem Bezugszeichen IV versehenen Kennlinie aus Fig. 1 entnommen werden.

In einem anderen Ausführungsbeispiel enthält der Verbundwerkstoff nach der Erfindung in eine Polymermatrix eingebettete Teilchen von Kern-Schale-Struktur mit Kernen aus elektrisch gut leitendem Material, beispielsweise aus einer Barium-Titan-, Strontium-Titan- oder Titanbasis-Legierung, und Schalen aus isolierendem Material mit hoher Dielektrizitätskonstante, wie beispielsweise undotiertes Bariumtitanat oder Strontiumtitanat. Bei diesem Verbundwerkstoff wird im Gegensatz zu einem Verbundwerkstoff mit Teilchen aus massivem Material und mit hoher Dielektrizitätskonstante bei Anlegen einer äusseren Spannung das elektrische Feld äusserst stark in die Schalen hinein konzentriert. Bei einer Temperaturänderung führt dies zu einer besonders starken nichtlinearen Änderung der Dielektrizitätskonstanten. Aufgrund einer Strukturänderung der Schalen des Füllstoffes tritt bei Anlegen einer Hochspannung zudem eine weitere nichtlineare Änderung der Dielektrizitätskonstanten des Verbundwerkstoffes auf.

In einem weiteren Ausführungsbeispiel wird der Verbundwerkstoff nach der Erfindung als Widerstandskörper eines PTC-Widerstandes verwendet. Der Verbundwerkstoff enthält ein aktives Polymer, wie vorzugsweise Polyäthylen, und einen Füllstoff von Kern-Schale-Struktur. Sowohl die Kerne als auch die Schalen bestehen aus elektrisch leitendem Material. Das Material ist so ausgewählt, dass bei Einwirkung einer oder mehrerer physikalischer Grössen die Kerne und/oder die Schalen eine Strukturänderung erfahren. Die Schalen sind vorzugsweise von einem gut stromleitenden Material, wie TiB₂, TiC oder einem Metall, gebildet. Die Kerne enthalten bevorzugt V₂O₃ oder BaTiO₃, jeweils in dotierter Form. Beim Aufheizen eines solchen PTC-Widerstandes durch einen Strom, werden zunächst die Kontaktstellen der einzelnen Füllstoffteilchen im Strompfad und damit zunächst

auch die Füllstoffteilchen erwärmt. Oberhalb einer materialspezifischen Übergangstemperatur ändert sich die Struktur der Kerne und erhöht sich deren spezifischen Widerstand aufgrund eines PTC-Effektes in nichtlinearer Weise beträchtlich.

Aus Fig. 8 ist zu ersehen, dass dieser PTC-Effekt den spezifischen Widerstand des PTC-Elementes beträchtlich erhöht. Der vom Widerstand geführte Strom wird nun ganz erheblich begrenzt. Dies vollzieht sich wegen der raschen Erwärmung der stromleitenden Teilchen sehr rasch. Das sich langsamer erwärmende Polymer erreicht erst nach einer bestimmten Zeit seine Erweichungstemperatur, dehnt sich aus und unterbricht unter nichtlinearer Erhöhung des spezifischen Widerstandes des PTC-Elementes die Strompfade.

Patentansprüche

1. Verbundwerkstoff mit einem Füllstoff und mit einer den Füllstoff einbettenden Matrix, bei dem mindestens eine physikalische Grössen durch Einwirkung auf den Füllstoff und/oder die Matrix mindestens zwei nichtlineare Änderungen einer Werkstoffeigenschaft oder eine nichtlineare Änderung jeweils einer von zwei Werkstoffeigenschaften hervorruft, dadurch gekennzeichnet, dass der Füllstoff überwiegend eine Komponente mit Teilchen von Kern-Schale-Struktur und/oder von körniger Gefügestruktur enthält, jedoch ein Füllstoff mit Teilchen von körniger Gefügestruktur keine weitere Füllstoffkomponente mit elektrisch leitfähigen Teilchen, deren elektrische Leitfähigkeit höher ist als die elektrische Leitfähigkeit der Teilchen von körniger Gefügestruktur bei der Einwirkung eines zu einer nichtlinearen Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes führenden elektrischen Feldes.
2. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Schalen der Teilchen von Kern-Schale-Struktur aus Isoliermaterial und die Kerne der Teilchen aus elektrisch leitendem und/oder elektrisch halbleitendem Material bestehen.
3. Verbundwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schalen der Teilchen von einem Chalkogenid, wie insbesondere einem Oxid oder Sulfid, von einem Nitrid, Phosphid und/oder Sulfat gebildet sind.
4. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass die isolierenden Schalen derart bemessen sind, dass sich bei einem vorgegebenen Wert eines im Verbundwerkstoff wirkenden elektrischen Fel-

des die elektrische Leitfähigkeit des Verbundwerkstoffes nichtlinear ändert.

5. Verbundwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne dotiertes V_2O_3 oder dotiertes $BaTiO_3$ und die isolierenden Schalen VO_2 , V_2O_5 , TiO_2 , BaO , BaS oder $BaSO_4$ enthalten. 5
6. Verbundwerkstoff nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne des Füllstoffs dotiertes oder undotiertes halbleitendes Material, wie insbesondere ZnO , SiC , Si , TiO_2 oder SnO_2 , enthalten. 10
7. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix von einem Polymer gebildet ist, welches beim Einwirken der mindestens einen physikalischen Grösse eine Strukturänderung erfährt. 15 20
8. Verbundwerkstoff nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Kerne der Teilchen elektrisch leitendes Material, wie insbesondere TiC , TiB_2 , $BaTi$, $SrTi$, V_2O_3 , Al , Cu , Sn , Ti oder Zn , aufweisen, und dass die Schalen der Teilchen von einem Material mit hoher Dielektrizitätskonstante gebildet sind, welche nichtlinear von der mindestens einen physikalischen Grösse abhängt. 25 30
9. Verbundwerkstoff nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit hoher Dielektrizitätskonstante ferroelektrisch oder antiferroelektrisch ist, und dass die Matrix von einem Polymer gebildet ist, welches beim Einwirken der mindestens einen physikalischen Grösse eine Strukturänderung erfährt. 35
10. Verbundwerkstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix von einem elastomeren Polymer gebildet ist, und dass die Schalen Bismutat, Niobat, Scandat, Stannat, Tantalat, Titanat, Zirkonat, Manganit, Rhenit, Tellurit, Wolfram(VI)oxid oder Gallium(VI)oxid allein oder in Mischung enthalten. 40 45
11. Verbundwerkstoff nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix von einem piezoelektrischen Polymer, insbesondere Polyvinylidenfluorid gebildet ist, und dass die Schalen Bismutat, Niobat, Scandat, Stannat, Tantalat, Titanat, Zirkonat, Manganit, Rhenit, Tellurit, Wolfram(VI)oxid oder Gallium(VI)oxid allein oder in Mischung enthalten. 50 55
12. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass sowohl die Kerne als

auch die Schalen der Teilchen von Kern-Schale-Struktur aus elektrisch leitendem Material gebildet sind, wobei die Kerne und/oder die Schalen bei Einwirkung der mindestens einen physikalischen Grösse eine Strukturänderung erfahren.

13. Verbundwerkstoff nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix von einem Polymer gebildet ist, welches beim Einwirken der mindestens einen physikalischen Grösse eine Strukturänderung erfährt, und dass die Kerne V_2O_3 und/oder $BaTiO_3$, jeweils dotiert, enthalten.
14. Verbundwerkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen von körniger Gefügestruktur entweder durch Zerkleinern einer Sinterkeramik oder eines polykristallinen Halbleiters oder durch Sprühtrocknen einer Suspension oder Lösung und Calcinieren oder Sintern der sprühgetrockneten Teilchen gebildet sind.
15. Verbundwerkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen ferroelektrisch oder antiferroelektrisch sind und insbesondere dotiertes oder undotiertes Bismutat, Niobat, Scandat, Stannat, Tantalat, Titanat, Zirkonat, Manganit, Rhenit, Tellurit, Wolfram(VI)oxid oder Gallium(VI)oxid allein oder in Mischung enthalten.
16. Verbundwerkstoff nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Teilchen aus dotiertem Metalloxid oder -carbid, wie SiC , TiO_2 oder ZnO , und/oder $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $InSb$, $GaAs$ oder Si bestehen.
17. Verbundwerkstoff nach einem der Ansprüche 14 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Matrix von einem Polymer gebildet ist, welches beim Einwirken der mindestens einen physikalischen Grössen eine Strukturänderung erfährt.

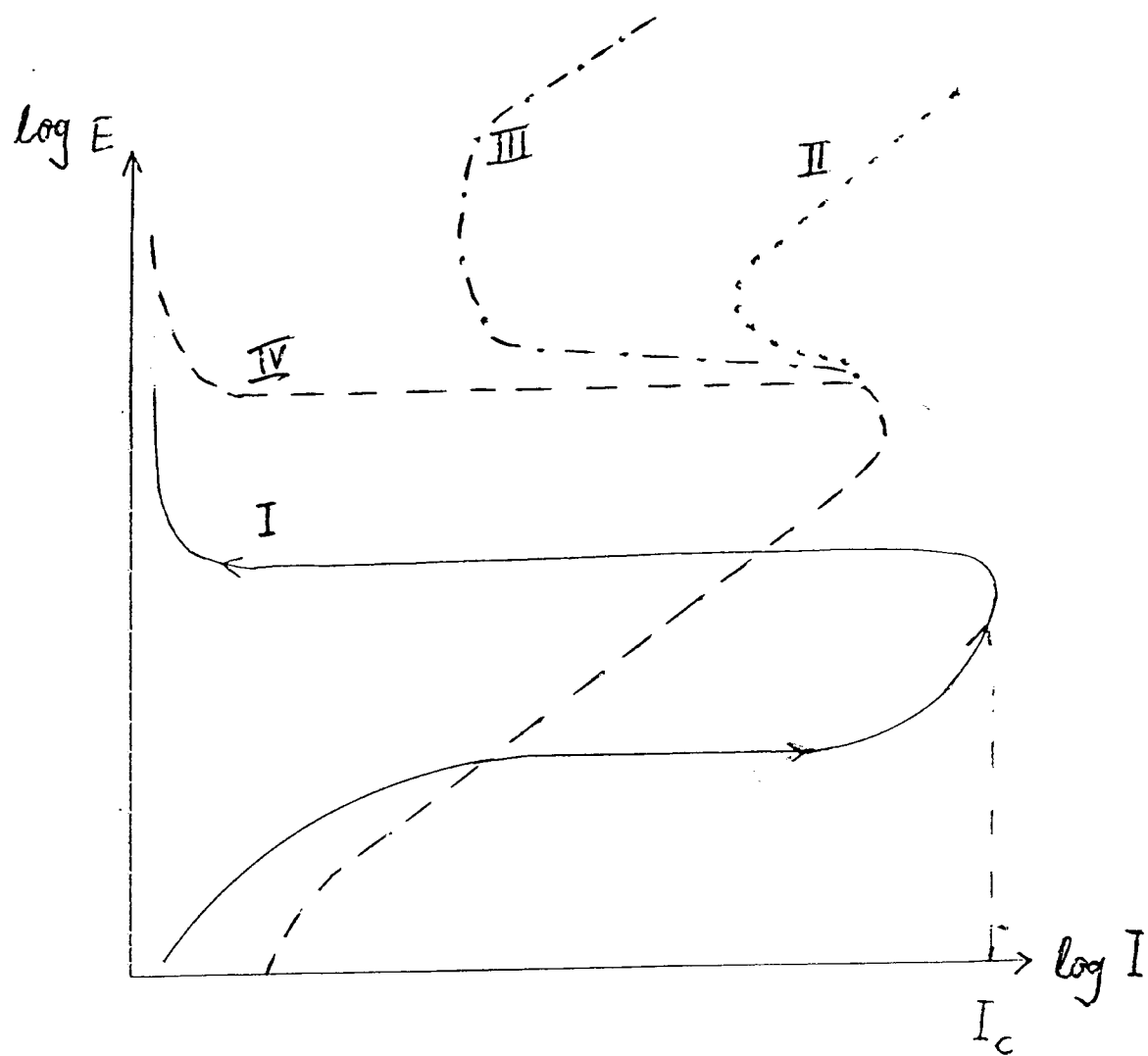


FIG.1

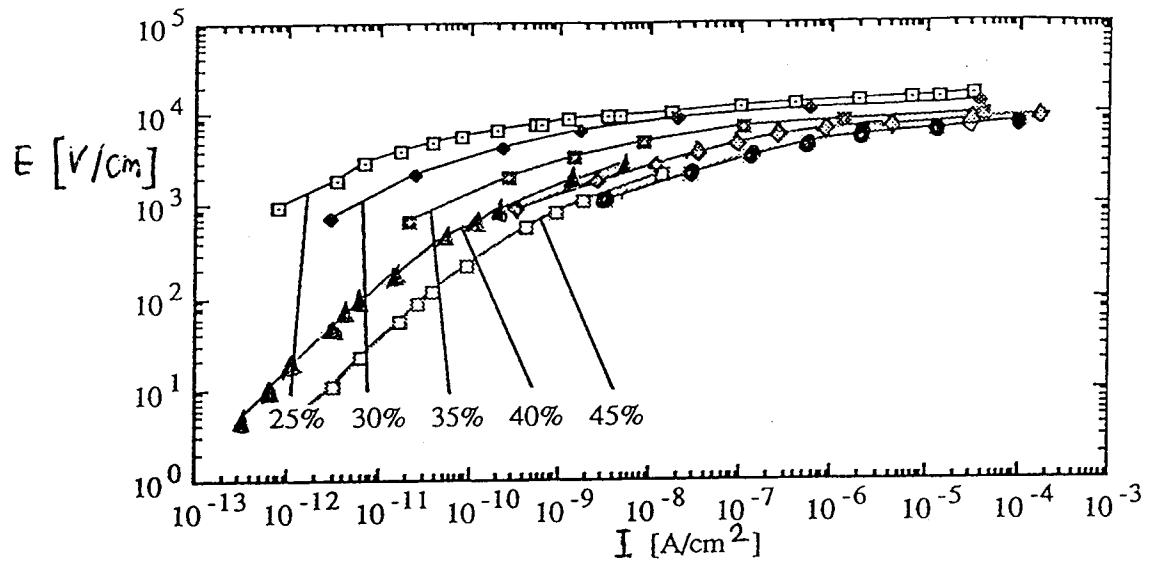


FIG.2

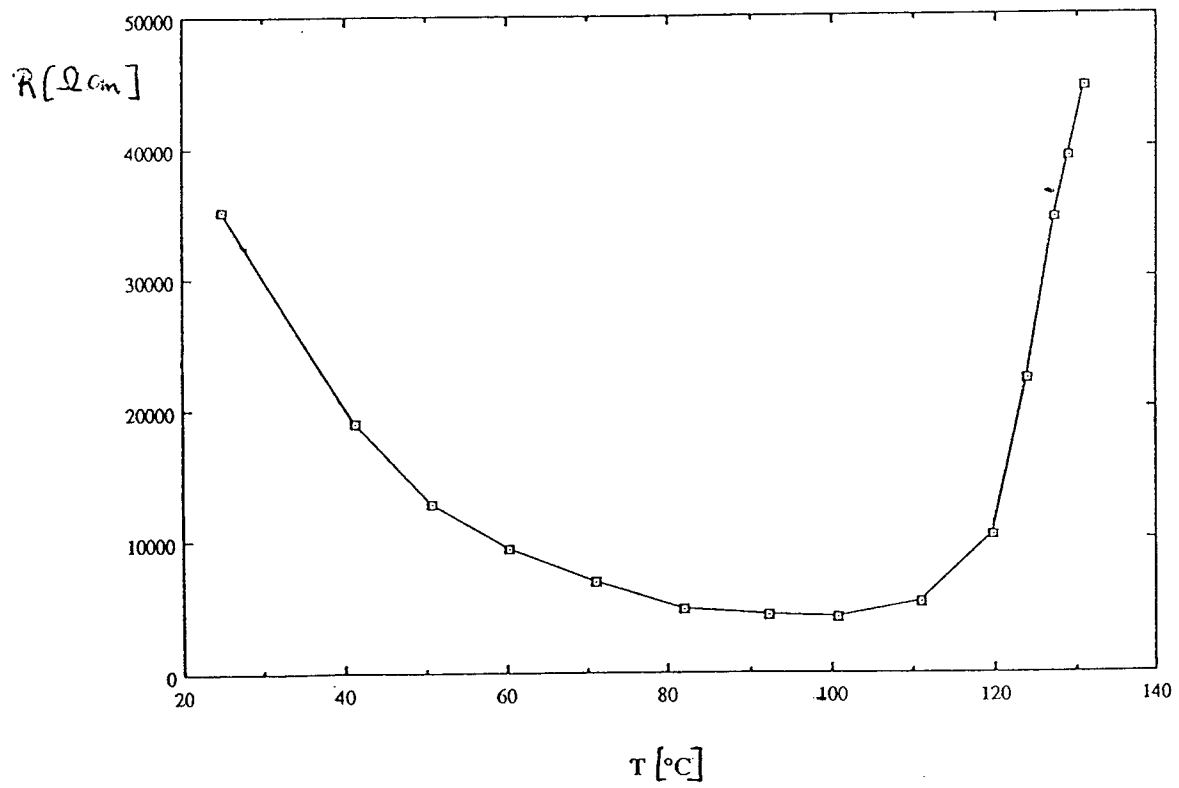


FIG.3

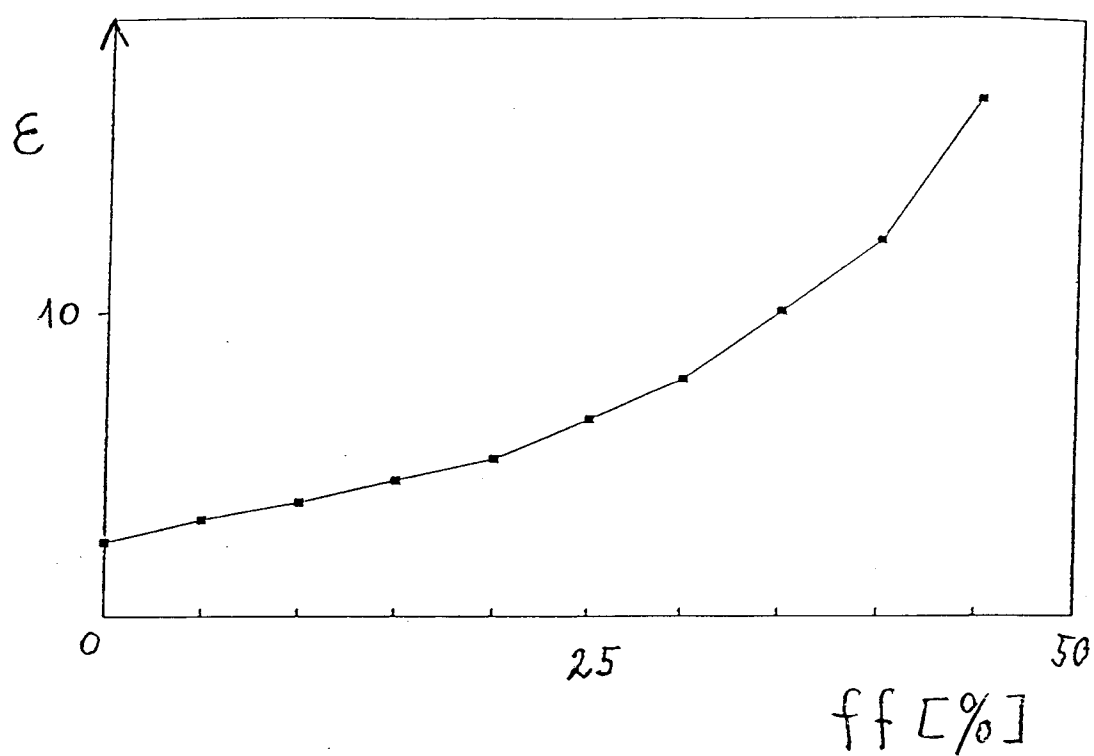


FIG.4

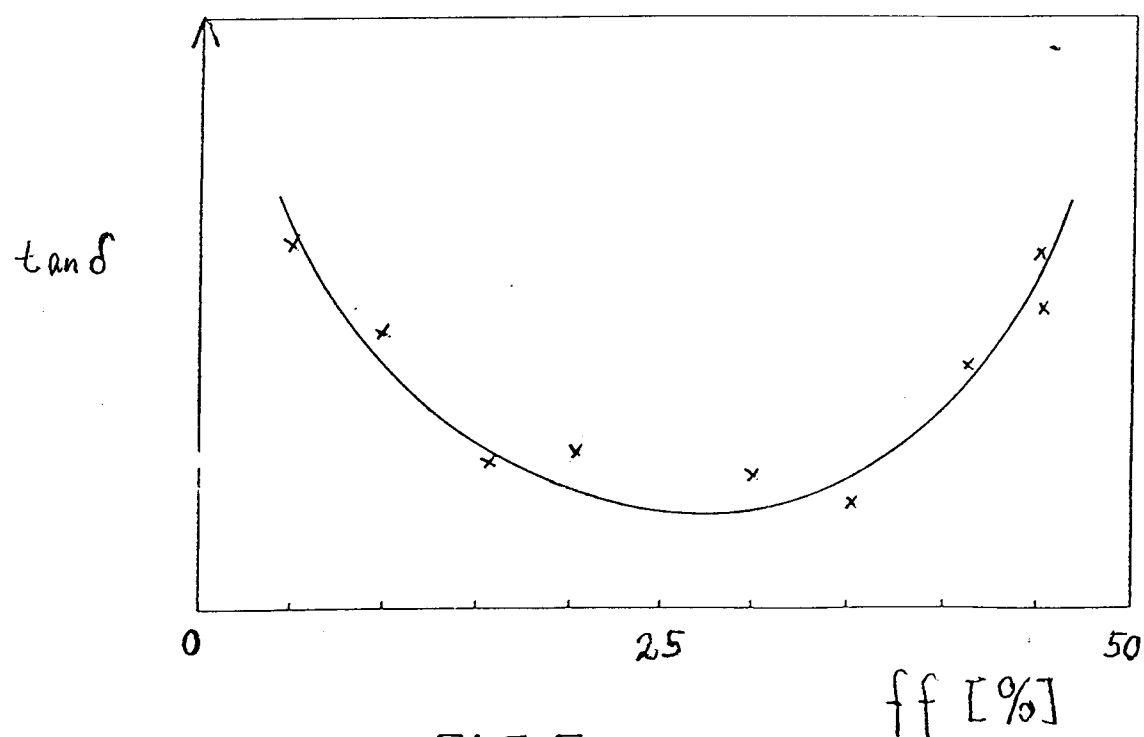


FIG.5

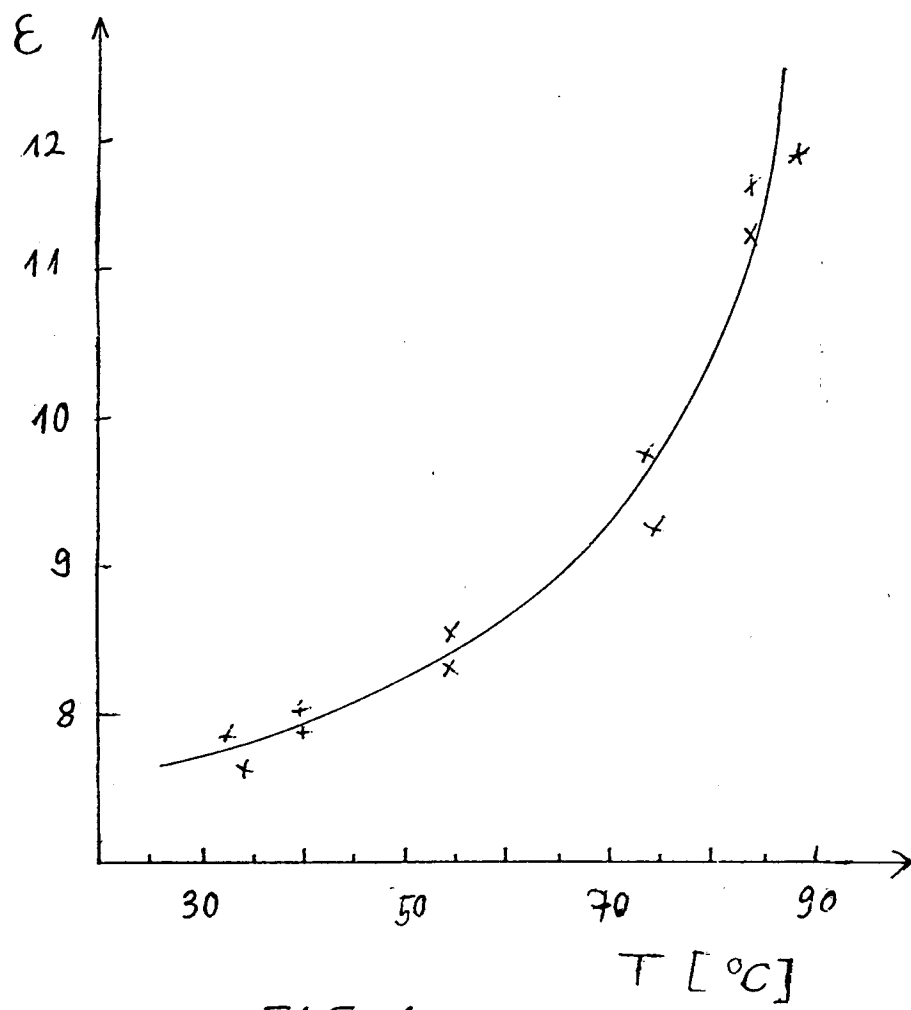


FIG. 6

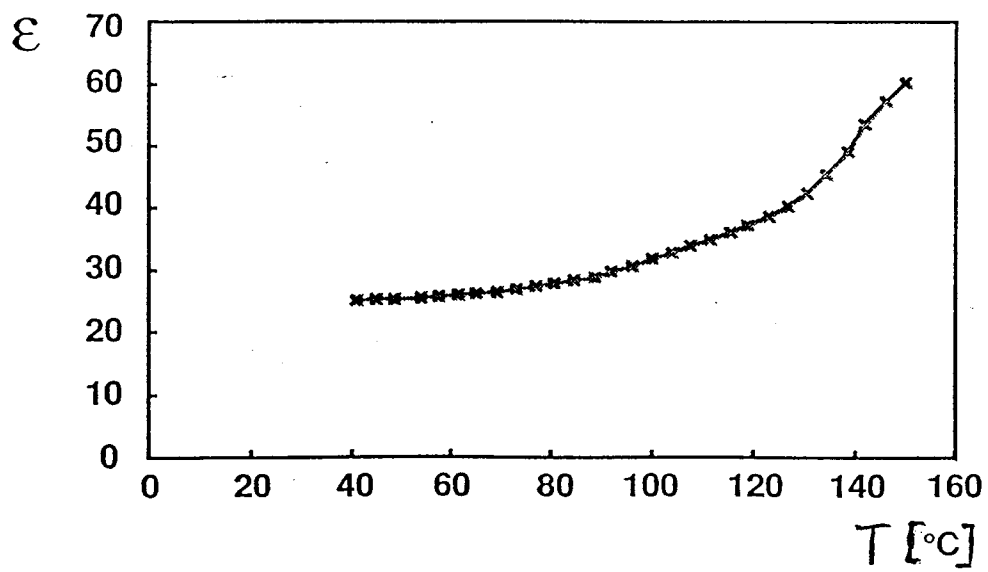


FIG. 7

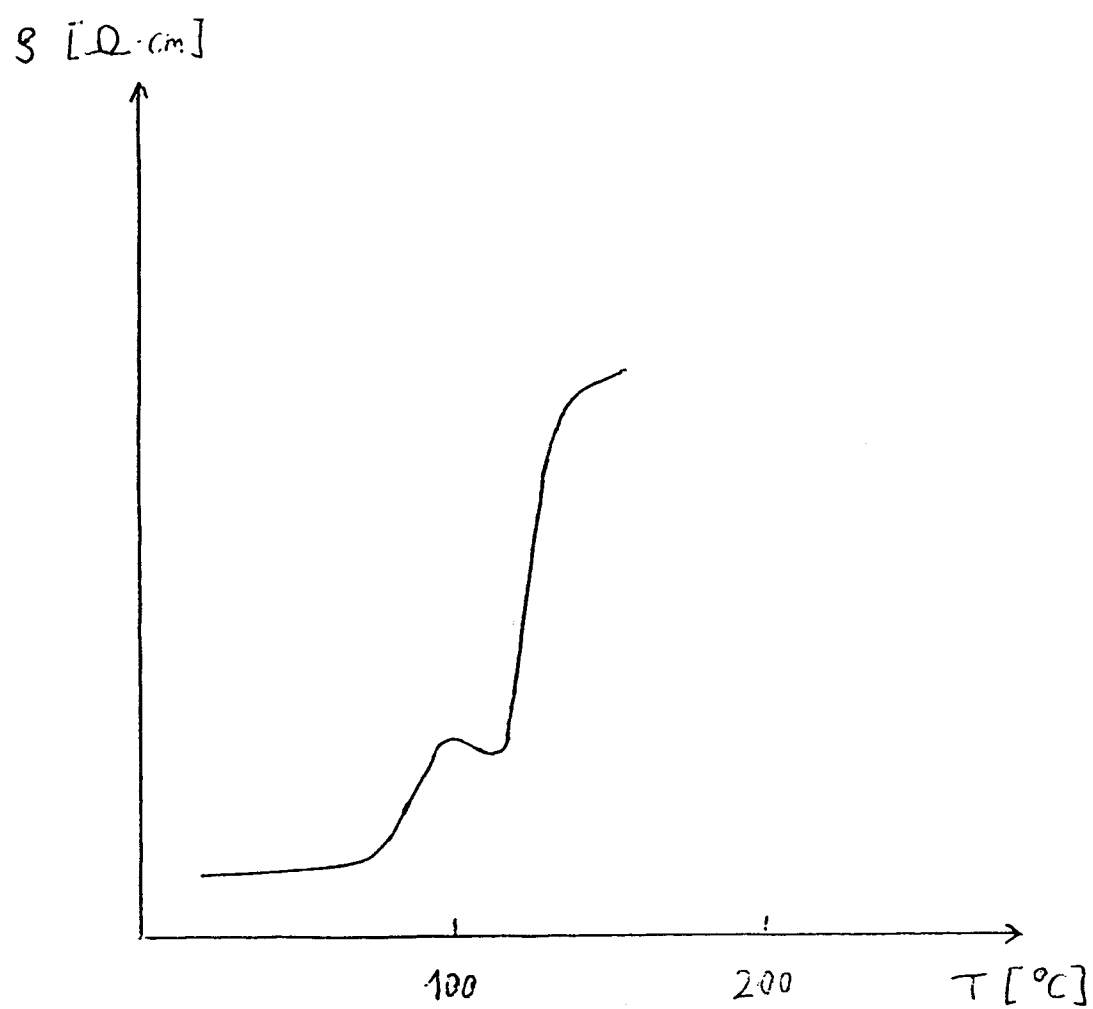


FIG.8



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			EP 94115003.9
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 6)
D, A	<u>EP - A - 0 548 606</u> (ASEA) * Spalte 6, Zeile 52 - - Spalte 7, Zeile 8; Fig. 7 * --	1	H 01 C 7/00 H 01 C 7/02 H 01 C 7/10
A	<u>US - A - 5 068 634</u> (SHRIER) * Zusammenfassung; Ansprüche 1-7, 9, 11; Fig. 2 * --	1	
A	<u>DE - A - 3 707 503</u> (NIPPON) * Anspruch 1; Spalte 3, Zeilen 24-57 * ----	1	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort WIEN		Abschlußdatum der Recherche 30-11-1994	Prüfer TSILIDIS
KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			