

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 936 632 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
29.05.2002 Patentblatt 2002/22

(51) Int Cl.7: **H01C 7/02**, H01C 7/112

(21) Anmeldenummer: **98811217.3**

(22) Anmeldetag: **10.12.1998**

(54) **Widerstandselement**

Resistor element

Elément de résistance

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT DE ES FI FR GB NL SE

(30) Priorität: **09.01.1998 DE 19800470**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.08.1999 Patentblatt 1999/33

(73) Patentinhaber: **ABB RESEARCH LTD.**
8050 Zürich (CH)

(72) Erfinder:
• **Glatz-Reichenbach, Joachim, Dr.**
5404 Baden-Dättwil (CH)
• **Strümpfer, Ralf, Dr.**
5412 Gebenstorf (CH)

• **Skindhoj, Jörgen, Dr.**
2000 Frederiksberg (DK)
• **Greuter, Felix, Dr.**
5406 Baden-Dättwil (CH)

(74) Vertreter: **ABB Patent Attorneys**
c/o ABB Schweiz AG
Brown Boveri Strasse 6
5400 Baden (CH)

(56) Entgegenhaltungen:
WO-A-94/25966 **WO-A-97/26693**
FR-A- 2 547 451 **US-A- 4 910 389**
US-A- 5 313 184

EP 0 936 632 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Widerstandselement gemäss dem Oberbegriff des Anspruchs 1. Derartige sogenannte PTC-Widerstände weisen einen bei einer bestimmten Schaltstromdichte um mehrere Grössenordnungen ansteigenden Widerstand auf und werden zur Strombegrenzung, vor allem im Kurzschlussfall, eingesetzt.

[0002] Die starke Steigerung des Widerstands bei Erreichen der Schaltstromdichte wird dadurch bewirkt, dass aufgrund der durch erhöhte Energieaufnahme bewirkten Erwärmung und Ausdehnung der Polymermatrix die eingebetteten leitenden Teilchen des ersten Füllstoffes getrennt werden. Es hat sich dabei als nachteilig erwiesen, dass dieser Effekt die Tendenz hat, sich in einer Schaltzone, die sich zwar über den Querschnitt des Widerstandselements erstreckt, aber in Stromrichtung verhältnismässig kurz ist, zu konzentrieren, so dass die gesamte Spannung über eine kurze Strecke abfällt und der überwiegende Anteil der umgesetzten elektrischen Energie in einem sehr kleinen Volumen anfällt. Dies kann leicht zu Lichtbogenbildung und Beschädigung des Widerstandselements führen. Ausserdem wird die Haltespannung des Elements, d. h. die Spannung, die es nach Unterbrechung eines Kurzschlusses ohne zu grossen Leckstrom halten kann, dadurch herabgesetzt.

[0003] Es wurde auch bereits versucht, das diesbezügliche Verhalten derartiger Widerstandselemente dadurch zu verbessern, dass dem Material ein zweiter Füllstoff mit Varistorcharakteristik beigemischt wurde. Aus der US-A-5 313 184 etwa ist ein gattungsgemässes Widerstandselement bekannt, das 5 bis 30%(Vol.) Varistormaterial in Pulverform als zweiten Füllstoff aufweist. Die Erwartungen betreffend eine Verbesserung der Spannungsfestigkeit des Widerstandselements wurden jedoch nicht in vollem Umfang erfüllt.

[0004] US-A-4,910,389 beschreibt ein Widerstandselement mit PTC-Verhalten mit einer Polymermatrix und zwei in diese Matrix eingebetteten pulverförmigen Füllstoffen, von denen der eine ein elektrisch gutleitender Leitfähigkeitsruss ist und Partikelgrössen von 20 bis 250 nm aufweist und der andere dotiertes ZnO oder ein anderes halbleitendes Material ist und Partikelgrössen bis zu 1 µm aufweist. Das Verhältnis der Teilchengrössen von Leitfähigkeitsruss zum halbleitenden Material kann 1:5 bis 1:20 betragen. Ein solches Widerstandselement zeichnet sich durch grosse Stabilität aus, da sich dessen spezifischer Widerstand auch nach mehreren PTC-Übergängen nur geringfügig ändert.

[0005] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gattungsgemässe Widerstandselemente derart weiterzubilden, dass ihre Spannungsfestigkeit wesentlich erhöht wird.

[0006] Diese Aufgabe wird durch die Merkmale im Kennzeichen des Anspruchs 1 gelöst. Bei erfindungsgemässen Widerstandselementen erfolgt eine weitgehende Kommutierung des Stroms auf den zweiten Füllstoff im Bereich von Stromdichten und entsprechenden Feldstärken, wie sie typischerweise im Schaltbereich des Widerstandselements auftreten. Dadurch wird sichergestellt, dass die Ausbildung einer schmalen Schaltzone nicht zu einer sofortigen Stromunterbrechung - eventuell gefolgt von Lichtbogenbildung oder einem Durchschlag - führt, sondern dass der Strom über die Teilchen des zweiten Füllstoffs kurzzeitig weiter fliesst und sich dabei die Schaltzone so weit verbreitert, dass sie auch hohe Spannungen ohne Beschädigung des Widerstandselements zu tragen vermag.

[0007] Die dadurch erzielten Vorteile liegen vor allem darin, dass wesentlich höhere Kurzschlussspannungen unterbrochen werden können und dass auch die Haltespannung wesentlich höher liegt als bei bekannten gattungsgemässen Widerstandselementen. Die diesbezüglichen Leistungen erfindungsgemässer Widerstandselemente können sonst nur mittels aufwendiger Serienparallelschaltungen von Widerstandselementen und Varistoren erzielt werden.

[0008] Im folgenden wird nun die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und Versuchsergebnissen dargestellt. Dabei zeigt

Fig. 1 den Versuchsaufbau, mit denen die weiter unten geschilderten Ergebnisse gewonnen wurden.

[0009] Es wurden mehrere Mischungen hergestellt, indem jeweils 50%(Vol.) einer Matrix aus dem Polyäthylen HX5231 der BASF mit 30%(Vol.) eines ersten Füllstoffes, und zwar TiB₂-Pulver der Elektroschmelze Kempton, bei welchem die Partikelgrössen über ein Intervall von 10-30 µm verteilt waren und 20%(Vol.) eines zweiten Füllstoffes vermischt wurden. Lediglich bei einer Referenzprobe Ref wurden 50%(Vol.) des ersten Füllstoffes zugemischt und kein zweiter Füllstoff. Im folgenden werden die Proben nach dem zweiten Füllstoff bezeichnet. Im einzelnen:

ZnO	ZnO-Pulver
Var	Pulver aus Varistormaterial, d. h. mit verschiedenen Metalloxiden dotiertes ZnO
ZnO+	Pulver aus mit Al dotiertem ZnO
SiC+f (fein)	Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrössen 45-75 µm
SiC+m (mittel)	Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrössen 90-125 µm

SiC+g (grob) Pulver aus mit Al dotiertem SiC, Teilchengrößen 150-212 µm

[0010] Das mit Al dotierte SiC wurde von der Elektroschmelze Kempten bezogen. ZnO wurde von Merck bezogen und dotiert. Aus den Mischungen wurden Widerstandselemente hergestellt und Versuche durchgeführt, indem sie in eine Schaltung, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist, eingebaut und Kurzschlussströmen ausgesetzt wurden. Dazu wurde jeweils ein Kondensator C auf 300V, 850V bzw. 1'200V aufgeladen. Die Dimensionierung des Kondensators C und der in Reihe geschalteten Induktivität L wurden jeweils so gewählt, dass ein Kurzschlussstrom von 12'000A, bezogen auf 50Hz resultierte. Der Kurzschlussstrom wurde durch Schliessen eines Schalters S bei aufgeladenem Kondensator C erzeugt. Dem geprüften Widerstandselement PTC war stets ein Varistorelement Var als Ueberspannungsschutz parallelgeschaltet. Neben der Messung elektrischer Parameter wurden auch Aufnahmen der Widerstandselemente mit einer Thermokamera gemacht, die es erlaubten, die Energieverteilung, insbesondere die Länge der Schaltzone sowie allfällige Beschädigungen festzustellen. Vorgängig wurden ein oder zwei Werte für Feldstärke, Stromdichte und spezifischen Widerstand der als zweiter Füllstoff verwendeten Pulver bei einer Temperatur von 25°C und einem Elektrodenanpressdruck von 9,38MPa ermittelt.

[0011] Die bei den Versuchen gewonnenen Resultate sind der Tabelle am Ende der Beschreibung zu entnehmen. Leere Felder in dieser Tabelle bedeuten 'nicht anwendbar', '\', dass kein Versuch gemacht wurde, '-', dass das Widerstandselement bei der Messung beschädigt wurde, und '+', dass das Widerstandselement den Versuch unbeschädigt überstand, aber kein Messwert ermittelt wurde.

[0012] Aus den Versuchsergebnissen lässt sich ablesen, dass für eine Ausdehnung der Schaltzone der spezifische Widerstand des zweiten Füllstoffs, gemessen am Pulver bei ausreichend grossem Elektrodenanpressdruck - er sollte möglichst einige MPa/cm² betragen - für die Länge der Schaltzone und damit für eine breite Energieverteilung wesentlich ist. Er sollte auf jeden Fall weit unter den Werten für die zum Vergleich ausgemessenen Pulver aus undotiertem ZnO und aus Niederspannungs-Varistormaterial, das durch Sintern aus D70 der Firma Merck als Ausgangsmaterial hergestellt wurde, liegen. Möglichst sollte er bei Feldstärken, wie sie im liegen. Möglichst sollte er bei Feldstärken, wie sie im Schaltbereich gewöhnlich auftreten - 2'000V/cm und darüber - höchstens 50Ωcm betragen, vorzugsweise jedoch höchstens 20 oder besser 15Ωcm, Werte, wie sie an Pulvern von mit Al dotiertem ZnO und SiC gemessen wurden.

[0013] Ebenfalls von beträchtlicher Bedeutung sind die Teilchengrößen. Sind die Teilchen des zweiten Füllstoffs nicht oder nur unwesentlich grösser als die des ersten Füllstoffes, so dürften sie zur Ueberbrückung nach Trennung der Teilchen desselben im Schaltbereich nicht ausreichen. Der zweite Füllstoff kann seine Funktion nicht im erforderlichen Ausmass erfüllen. Die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffes sollte also diejenige des ersten Füllstoffes deutlich übertreffen, vorzugsweise um mindestens einen Faktor 2. Bei verhältnismässig grobkörnigem zweitem Füllstoff dagegen zeigt sich eine unregelmässige Stromverteilung im Schaltbereich, die zu hohen lokalen Energieaufnahmen führt und sich ungünstig auf die Spannungsfestigkeit des Widerstandselements auswirkt. Der Faktor, um den die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffes diejenige des ersten Füllstoffes übertrifft, ist daher höchstens 5.

[0014] Für das Material des ersten Füllstoffes ist natürlich auch eine andere Wahl möglich als das angegebene TiB₂, z. B. TiC, VC, WC, MoSi₂. Wichtig ist, vor allem im Interesse guter Kaltleiteigenschaften, ein niedriger spezifischer Widerstand. Er sollte möglichst nicht höher als 10⁻³Ωcm sein. Auch für den zweiten Füllstoff ist, wie oben ausgeführt, der spezifische Widerstand entscheidend wichtig. Der spezifische Widerstand des Materials sollte möglichst nicht kleiner als 10⁻²Ωcm sein. Der spezifische Widerstand sein, damit das Widerstandselement eine hohe Haltespannung mit geringem Leckstrom halten kann. Erst bei den im Schaltbereich des Widerstandselements auftretenden Feldstärken von mindestens 2'000V/cm sollte er auf die weiter oben angegebenen verhältnismässig tiefen Werte abfallen, d. h. das Pulver sollte eine ausgeprägte Varistorcharakteristik aufweisen. Ausser mit Al-dotiertem SiC oder ZnO sind die verschiedenen Anforderungen an den zweiten Füllstoff auch mit SiC oder ZnO, das mit B, Ga, In oder N, P, As dotiert ist, erfüllbar oder mit anderen entsprechend dotierten Halbleitern. Für die Polymermatrix wird ein Thermoplast wie z. B. HD-Polyäthylen oder ein Duromer bevorzugt.

[0015] Beim ersten Füllstoff sollten die Teilchengrößen im Interesse eines raschen Ansprechens gering sein und vorzugsweise im wesentlichen, zwischen 10 µm und 40 µm liegen. Beim zweiten Füllstoff sollten sie, wie erwähnt, höher sein, vorzugsweise zwischen 50 µm und 200 µm. Die Zusammensetzung des Widerstandskörpers kann natürlich von der in den Versuchen eingesetzten abweichen. Bevorzugt werden Anteile von 30 bis 70 Vol. % für den ersten Füllstoff und zwischen 10 und 40 Vol. % für den zweiten Füllstoff, wobei sie jedoch zusammen nicht mehr als höchsten 90 Vol. % der Mischung ausmachen.

TABELLE

Probe / Messwert	Ref	ZnO	Var	ZnO+	SiC+f	SiC+m	SiC+g
Feldstärke		3'340	3'250	3'250	3'164	2'292	1'888
2. Füllstoff [V/cm]		4'000	4'000	4'000			
Stromdichte		0,03	$1,3 \times 10^{-4}$	92	174	169	172
2. Füllstoff [A/cm ²]		0,04	0,05	156			
spez. Widerstand		$1,1 \times 10^5$	$2,5 \times 10^7$	33,5	18,2	13,5	11,0
2. Füllstoff [Ωcm]		$1,0 \times 10^5$	$8,0 \times 10^4$	26,0			
Schaltzone [cm]/ Energiedichte [J/cm ³] bei 300V / 500V	0,3 890/+	+/+	0,3 520/+		\	0,4 420	0,6 250
Schaltzone [cm]/ Energiedichte [J/cm ³] bei 850V	-	-	-		\	1,8 250	1,8 216
Schaltzone [cm]/ Energiedichte [J/cm ³] bei 1'200V	\	\	\	1,0 400	2,0 233	2,0 203	-

Patentansprüche

1. Elektrisches Widerstandselement mit einem zwischen zwei Kontaktanschlüssen angeordneten Widerstandskörper aus einer Polymermatrix, einem ersten pulverförmigen Füllstoff mit Teilchengrößen im wesentlichen zwischen 10 μm und 40 μm und aus einem Material mit einem spezifischen Widerstand von höchstens $10^{-3} \Omega \text{cm}$ und mit einem zweiten pulverförmigen Füllstoff, der einen mit zunehmender Feldstärke abnehmenden spezifischen Widerstand

aufweist, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffs über derjenigen des ersten Füllstoffs liegt und diejenige des ersten Füllstoffs höchstens um den Faktor 5 übertrifft, und dass der spezifische Widerstand des zweiten Füllstoffs bei Feldstärken $\geq 2'000 \text{ V/cm}$ nicht grösser als $50 \Omega \text{ cm}$ ist.

2. Widerstandselement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der spezifische Widerstand des Materials des zweiten Füllstoffs mindestens $10^{-2} \Omega \text{ cm}$ beträgt.
3. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die durchschnittliche Teilchengrösse des zweiten Füllstoffs diejenige des ersten Füllstoffs mindestens um den Faktor 2 übertrifft.
4. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** der zweite Füllstoff im wesentlichen aus mindestens einem der folgenden Stoffe besteht: Pulver von dotiertem SiC, Pulver von dotiertem ZnO.
5. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnete dass** die Teilchengrössen des zweiten Füllstoffs im wesentlichen zwischen $50 \mu\text{m}$ und $200 \mu\text{m}$ liegen.
6. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der erste Füllstoff im wesentlichen aus Pulver von TiB_2 , TiC, VC oder WC besteht.
7. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymermatrix im wesentlichen aus einem Thermoplasten, insbesondere einem HD-Polyäthylen oder aus einem Duromer besteht.
8. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des ersten Füllstoffs am Widerstandskörper zwischen 30 und 70 Vol. % beträgt.
9. Widerstandselement nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des zweiten Füllstoffs am Widerstandskörper zwischen 10 und 40 Vol. % beträgt.

Claims

1. Electric resistor element including a resistor body which is disposed between two contact connections and comprises a polymer matrix, a first pulverulent filler having particle sizes essentially between $10 \mu\text{m}$ and $40 \mu\text{m}$ and made of a material having a specific resistance of at most $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ and having a second pulverulent filler having a specific resistance which decreases with increasing field strength, **characterized in that** the average particle size of the second filler exceeds that of the first filler and exceeds that of the first filler at most by a factor of 5, and **in that** the specific resistance of the second filler at field strengths $\geq 2000 \text{ V/cm}$ does not exceed $50 \Omega \text{ cm}$.
2. Resistor element according to Claim 1, **characterized in that** the specific resistance of the material of the second filler is at least $10^{-2} \Omega \text{ cm}$.
3. Resistor element according to one of claims 1 or 2, **characterized in that** the average particle size of the second filler exceeds that of the first filler at least by a factor of 2.
4. Resistor element according to any one of Claims 1 to 3, **characterized in that** the second filler essentially comprises at least of the following materials: powder of doped SiC, powder of doped ZnO.
5. Resistor element according to any one of Claims 1 to 4, **characterized in that** the particle sizes of the second filler are essentially between $50 \mu\text{m}$ and $200 \mu\text{m}$.
6. Resistor element according to any one of Claims 1 to 5, **characterized in that** the first filler essentially comprises powder of TiB_2 , TiC, VC or WC.
7. Resistor element according to any one of Claims 1 to 6, **characterized in that** the polymer matrix essentially comprises a thermoplastic, especially an HD polyethylene, or a thermoset.
8. Resistor element according to any one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the proportion of the first filler in

the resistor body is between 30 and 70 vol.%.

9. Resistor element according to any one of Claims 1 to 8, **characterized in that** the proportion of the second filler in the resistor body is between 10 and 40 vol.%.

Revendications

1. Élément résistif électrique avec un corps résistif constitué d'une matrice de polymère disposée entre deux bornes de contact, un premier matériau de remplissage en poudre ayant une granulométrie comprise pour l'essentiel entre 10 μm et 40 μm dans un matériau ayant une résistance spécifique maximale de $10^{-3} \Omega\text{cm}$ et avec un deuxième matériau de remplissage en poudre qui présente une résistance spécifique qui diminue lorsque l'intensité du champ augmente, **caractérisé en ce que** la granulométrie moyenne du deuxième matériau de remplissage est supérieure à celle du premier matériau de remplissage et dépasse celle du premier matériau de remplissage au maximum d'un facteur 5, et que la résistance spécifique du deuxième matériau de remplissage à des intensités de champ $\geq 2\,000 \text{ V/cm}$ n'est pas supérieure à $50 \Omega\text{cm}$.
2. Élément résistif selon la revendication 1, **caractérisé en ce que** la résistance spécifique du deuxième matériau de remplissage est au moins de $10^{-2} \Omega\text{cm}$.
3. Élément résistif selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisé en ce que** la granulométrie moyenne du deuxième matériau de remplissage dépasse celle du premier matériau de remplissage au moins d'un facteur 2.
4. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 3, **caractérisé en ce que** le deuxième matériau de remplissage est pour l'essentiel composé d'au moins l'une des substances suivantes : poudre de SiC dopé, poudre de ZnO dopé.
5. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 4, **caractérisé en ce que** la granulométrie du deuxième matériau de remplissage est comprise pour l'essentiel entre 50 μm et 200 μm .
6. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 5, **caractérisé en ce que** le premier matériau de remplissage se compose pour l'essentiel de poudre de TiB_2 , TiC, VC ou WC.
7. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisé en ce que** la matrice de polymère se compose pour l'essentiel d'un thermoplastique, plus particulièrement d'un polyéthylène HD, ou d'un duromère.
8. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisé en ce que** la proportion du premier matériau de remplissage dans le corps résistif est comprise entre 30 et 70 % (vol.).
9. Élément résistif selon l'une des revendications 1 à 8, **caractérisé en ce que** la proportion du deuxième matériau de remplissage dans le corps résistif est comprise entre 10 et 40 % (vol.).

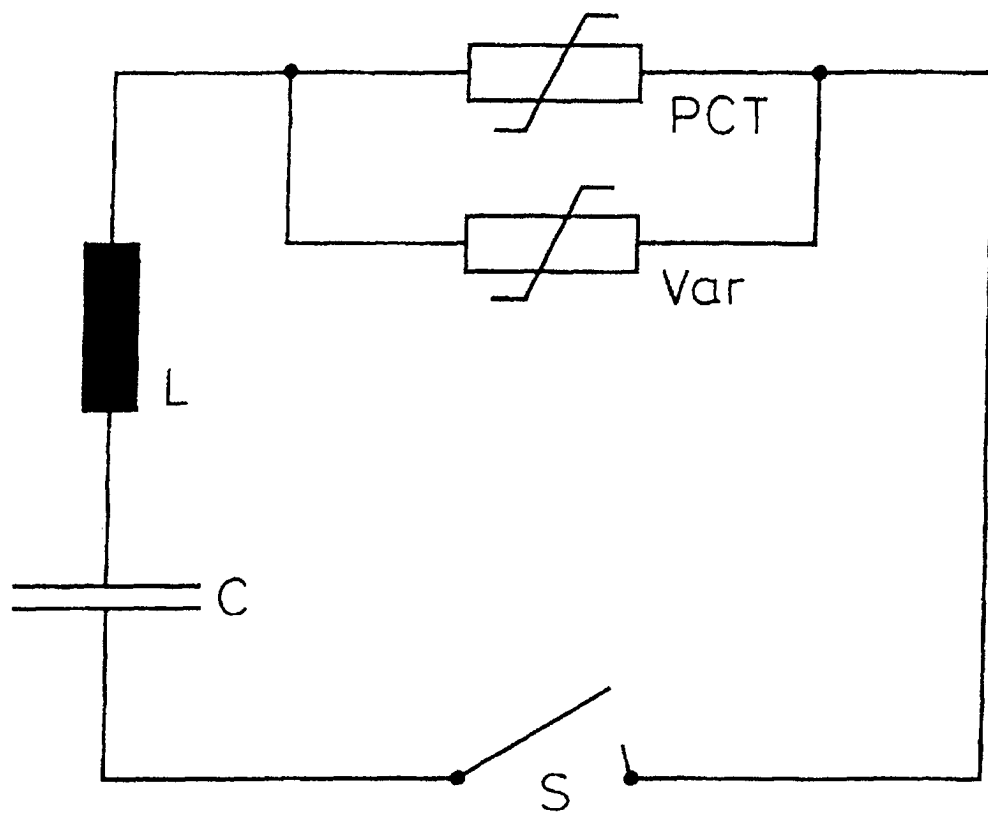


FIG. 1