

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 992 042 B1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:

**31.08.2005 Patentblatt 2005/35**

(51) Int Cl.7: **H01C 7/112**, H01C 7/12

(86) Internationale Anmeldenummer:

**PCT/CH1999/000165**

(21) Anmeldenummer: **99915429.7**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:

(22) Anmeldetag: **23.04.1999**

**WO 1999/056290 (04.11.1999 Gazette 1999/44)**

### (54) NICHTLINEARER WIDERSTAND MIT VARISTORVERHALTEN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DIESES WIDERSTANDS

NON-LINEAR RESISTANCE WITH VARISTOR BEHAVIOUR AND METHOD FOR THE PRODUCTION THEREOF

RESISTANCE NON LINEAIRE A COMPORTEMENT DE VARISTOR ET PROCEDE PERMETTANT DE PRODUIRE CETTE RESISTANCE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT DE FR GB IT**

• **GREUTER, Felix**

**CH-5406 Baden (CH)**

• **STRUEMPLER, Ralf**

**CH-5412 Gebenstorf (CH)**

(30) Priorität: **27.04.1998 DE 19824104**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:

**12.04.2000 Patentblatt 2000/15**

(74) Vertreter: **ABB Patent Attorneys**

**c/o ABB Schweiz AG**

**Brown Boveri Strasse 6**

**5400 Baden (CH)**

(73) Patentinhaber: **ABB RESEARCH LTD.**

**8050 Zürich (CH)**

(56) Entgegenhaltungen:

**WO-A-94/25966**

**US-A- 5 669 381**

(72) Erfinder:

• **KLUGE-WEISS, Petra**

**CH-5405 Baden (CH)**

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).

**EP 0 992 042 B1**

**Beschreibung**

## TECHNISCHES GEBIET

5 **[0001]** Bei der Erfindung wird ausgegangen von einem nichtlinearen Widerstand mit Varistorverhalten nach dem Oberbegriff von Patentanspruch 1. Dieser Widerstand enthält eine Matrix und einen in die Matrix eingebetteten, pulverförmigen Füllstoff. Der Füllstoff enthält ein gesintertes Varistorgranulat mit überwiegend kugelförmigen Teilchen aus dotiertem Metalloxid. Die Teilchen sind aus kristallinen, durch Korngrenzen voneinander getrennten Körnern aufgebaut. Da gegenüber vergleichbar wirkenden Widerständen auf der Basis einer Sinterkeramik aufwendige Sinterprozesse  
10 wesentlich einfacher ausfallen, können derartige Kompositwiderstände relativ einfach und in grosser Formenvielfalt hergestellt werden. Die Erfindung betrifft zugleich auch ein Verfahren zur Herstellung dieses Widerstands.

## STAND DER TECHNIK

15 **[0002]** Ein Widerstand der vorgenannten Art ist in R.Strümpfer, P.Kluge-Weiss und F.Greuter "Smart Varistor Composites", Proceedings of the 8th CIMTECH-World Ceramic Congress and Forum on New Materials, Symposium VI (Florence, June 29 - July 4, 1994) beschrieben. Dieser Widerstand besteht aus einem mit einem Pulver gefüllten Polymer. Als Pulver wird ein Granulat verwendet, welches durch Sintern eines sprühgetrockneten Varistorpulvers auf der Basis eines mit Oxiden von Bi, Sb, Mn, Co, Al und/oder weiterer Metallen dotierten Zinkoxids erzeugt wurde. Dieses  
20 Granulat weist nach Art eines Fussballs geformte, kugelförmige Teilchen mit Varistorverhalten auf, welche aus kristallinen, durch Korngrenzen voneinander getrennten Körnern aufgebaut sind. Die Durchmesser dieser Teilchen betragen bis zu 300 µm. Durch Veränderung der Dotierstoffe und der Sinterbedingungen können die elektrischen Eigenschaften des Sintergranulats, wie der Nichtlinearitätskoeffizient  $\alpha_B$  oder die Durchbruchfeldstärke  $U_B$  [V/mm] über einen grossen Bereich eingestellt werden. Bei gleichen Ausgangsstoffen weist ein solcher Widerstand einen höheren Nichtlinearitätskoeffizienten und eine höhere Durchbruchfeldstärke auf, wenn der Füllstoffanteil abnimmt. Es hat sich aber gezeigt,  
25 dass dann beim Begrenzen einer Spannung das Aufnahmevermögen für Energie relativ gering ist.

**[0003]** In WO 97/26693 ist ein Verbundmaterial auf der Basis einer polymeren Matrix und eines in diese Matrix eingebetteten Pulvers beschrieben. Als Pulver wird ein Granulat verwendet, welches ebenfalls durch Sintern eines sprühgetrockneten Varistorpulvers auf der Basis eines mit Oxiden von Bi, Sb, Mn, Co, Al und/oder weiterer Metalle dotierten Zinkoxids erzeugt wurde. Dieses Granulat weist nach Art eines Fussballs geformte, kugelförmige Teilchen mit Varistorverhalten auf, welche aus kristallinen, durch Korngrenzen voneinander getrennten Körnern aufgebaut sind. Die Teilchen haben Durchmesser bis höchstens 125 µm und weisen eine Grössenverteilung auf, welche einer Gaussverteilung folgt. Dieses Material wird in Kabelverbindungen und Kabelendverschlüssen eingesetzt und bildet dort spannungssteuende Schichten.

35 **[0004]** In US 4,726,991, US 4,992,333, 5,068,634 und US 5,294,374 sind spannungsbegrenzende Widerstände aus einem Polymer und einem pulverförmigen Füllmaterial auf der Basis von leitenden und/oder halbleitenden Teilchen angegeben. Bei diesen Widerständen wird der Über Spannungsschutz durch dielektrischen Durchbruch des Polymers erreicht. Da hierbei relativ hohe Temperaturen auftreten können, dürften der Überspannungsschutz nicht reversibel und das Energieaufnahmevermögen relativ gering sein.

40 **[0005]** US-A-5 669 381 beschreibt einen spannungsbegrenzenden nichtlinearen Widerstand aus einer polymeren Matrix 25 (gemäss Fig.2), in die drei Fraktionen von elektrisch leitenden und/oder halbleitenden Teilchen 21, 22, 23 mit Durchmessern im 100 µm-Bereich, in µm-Bereich und im Submikron-Bereich sowie gegebenenfalls auch Isolierstoffteilchen 24 eingebettet sind. Die Nichtlinearität wird bei diesem Widerstand dadurch erreicht, dass die Matrix und die gegebenenfalls vorgesehenen Isolierstoffteilchen die elektrisch leitenden und elektrisch halbleitenden Teilchen bei geringer Spannungsbelastung unter Bildung eines hohen ohmschen Widerstands voneinander trennt. Beim Auftreten  
45 eines Spannungsimpulses bricht die trennende Isolation zusammen und wird der Spannungsimpuls begrenzt. Dadurch, dass der Füllstoff dicht gepackt ist, werden gemäss Spalte 2, Zeilen 6 ff gute elektrische Eigenschaften erreicht.

## DARSTELLUNG DER ERFINDUNG

50 **[0006]** Der Erfindung, wie sie in den Patentansprüchen angegeben ist, liegt die Aufgabe zugrunde, einen Widerstand der eingangs genannten Art anzugeben, welcher sich trotz eines für eine gute Schutzcharakteristik grossen Nichtlinearitätskoeffizienten durch eine hohe Leistungsaufnahme auszeichnet, und zugleich ein Verfahren zu schaffen, mit dem ein solcher Widerstand in besonders vorteilhafter Weise hergestellt werden kann.

55 **[0007]** Durch Auswahl eines geeigneten Füllstoffs werden beim Widerstand nach der Erfindung elektrische Eigenschaften erreicht, die einem Varistor auf der Basis einer Keramik relativ nahe kommen. Hierbei ist es wesentlich, dass entweder ein geeignet strukturierter leitfähiger Zusatzfüllstoff vorgesehen ist und/oder dass ein Varistorgranulat verwendet wird, welches eine besonders hohe Packungsdichte ermöglicht. Es können dann mit einer aus der Spritzguss-,

der Extrusions- oder Giessharztechnik bekannten Technologie in vergleichsweise einfacher Weise Widerstände mit Varistorverhalten hergestellt werden, welche sich durch eine gute Schutzcharakteristik und eine hohe Leistungsaufnahme auszeichnen. Von besonderem Vorteil ist es hierbei, dass durch geeignete Wahl der Ausgangskomponenten und durch einfach einzustellende Verfahrensparameter Varistoren hergestellt werden können, welche hinsichtlich ihrer Formgebung und ihrer physikalischen Eigenschaften ein breit gefächertes Spektrum und insbesondere ein relativ hohes Energieaufnahme- bzw. Schaltvermögen aufweisen.

**[0008]** Der nichtlineare Widerstand nach der Erfindung kann mit Vorteil als feldsteuermes Element in Kabelgarnituren oder als Überspannungsschutzelement (Varistor) verwendet werden. Er kann sowohl in der Nieder- als auch in der Mittel- und Hochspannungstechnik eingesetzt werden und kann wegen seiner einfachen Herstell- und Weiterverarbeitbarkeit ohne weiteres eine komplexe Geometrie aufweisen. Gegebenenfalls kann er, beispielsweise als Schutz- und/oder Steuerelement, durch Vergiessen direkt an einen elektrischen Apparat, beispielsweise einen Leistungsschalter, angeformt werden oder als dünne Lackbeschichtung aufgetragen werden. Weiterhin kann er im Siebdruck im Hybridverfahren für integrierte Schaltungen verwendet werden.

**[0009]** Beim erfindungsgemässen Verfahren werden die neben den Varistorpartikeln zusätzlich im Füllstoff vorgesehenen elektrisch leitfähigen Teilchen vor dem Zusammenführen von Füllstoff und Matrixwerkstoff mit den Varistorpartikeln an deren Oberflächen verbunden. Beim Zusammenführen können sich die elektrisch leitfähigen Teilchen mit grosser Sicherheit nicht von den Oberflächen der Varistorpartikel lösen, so dass nach diesem Verfahren hergestellte Widerstände hervorragende elektrische Eigenschaften, insbesondere äusserst stabile Strom-Spannungs-Kennlinien, aufweisen.

**[0010]** Besonders gute elektrische Eigenschaften werden dann erreicht, wenn noch vorhandene, lose elektrisch leitfähige Teilchen vor dem vor allem durch Mischen und Infiltrieren bewirkten Zusammenführen mit dem Matrixwerkstoff, etwa durch Waschen, Sieben oder Windsichten, aus dem Füllstoff entfernt werden.

**[0011]** Zugleich wird durch das erfindungsgemässe Verfahren erreicht, dass die elektrisch leitfähigen Teilchen gleichmässig über die Oberflächen der Varistorpartikel verteilt sind und mit dem Varistormaterial eine atomare Bindung eingehen. Die Kontaktwirkung des Füllstoffs wird so ganz wesentlich verbessert und es genügt ein verhältnismässig kleiner Anteil an elektrisch leitfähigen Teilchen im Füllstoff, um Widerstände mit hervorragenden elektrischen Eigenschaften, wie insbesondere einer grossen Stromtragfähigkeit, zu bekommen.

#### WEG ZUR AUSFÜHRUNG DER ERFINDUNG

**[0012]** Es wurden als Varistorkomposite ausgebildete nichtlineare Widerstände mit Varistorverhalten durch Mischen von polymerem Werkstoff mit einem Füllstoff hergestellt. Solche Mischverfahren sind aus dem Stand der Technik wohlbekannt und brauchen nicht näher erläutert zu werden. Die Polymere können Duromere, wie insbesondere Epoxid- oder Polyesterharze, Polyurethane oder Silikone oder aber Thermoplaste, beispielsweise HDPE, PEEK oder ETFE, sein. Anstelle des Polymers können auch ein Gel (z.B. Silikongel), eine Flüssigkeit (z.B. Silikonöl, Polybutan, Esteröl, Fette), ein Gas (Luft, Stickstoff,  $\text{SF}_6$ , ...), ein Gasgemisch und/oder ein Glas treten.

**[0013]** Alle Polymere aus Flüssigkomponenten, beispielsweise Epoxidharze, wurden vorgemischt und in Vakuum über den Füllstoff gegossen, so dass eine Infiltration stattfand. Die infiltrierten Proben wurden teilweise danach geschleudert, z.B. in einer Zentrifuge für 1/2 - 1 h bei 2000 Umdrehungen. Es konnten so erwünscht hohe Füllgrade von bis zu 60% erreicht werden.

**[0014]** Thermoplastische Proben wurden durch Mischen des Füllstoffs zusammen mit dem Polymer, z.B. ETFE, vorgemischt und dann bei erhöhter Temperatur, z.B. 280°C, bei Drücken von mehreren, typischerweise 5 - 50, bar in eine Form gepresst.

**[0015]** Der hierbei verwendete Füllstoff enthielt Varistorpartikel aus dotiertem Metalloxid mit überwiegend kugelförmiger Struktur, wobei die Teilchen aus kristallinen, durch Korngrenzen voneinander getrennten Körnern aufgebaut waren. Der Füllstoff wurde wie folgt hergestellt:

**[0016]** In einem konventionellen Sprühtrocknungsprozess wurde eine als wässrige Suspension oder Lösung vorliegende Varistormischung aus kommerziell erhältlichem  $\text{ZnO}$ , dotiert mit Oxiden von Bi, Sb, Mn und Co sowie mit Ni, Al, Si und/oder einem oder mehreren weiteren Metall(en), zu einem annähernd kugelförmige Teilchen aufweisenden Granulat verarbeitet. Das Granulat wurde in einem Kammerofen, z.B. auf einer mit  $\text{ZnO}$  beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Platte, einer Pt-Folie oder einer  $\text{ZnO}$ -Keramik, oder gegebenenfalls auch in einem Drehrohrofen, gesintert. Die Aufheizzeiten beim Sintern betrugen bis zu 300°C/h, typischerweise z.B. 50°C/h oder 80°C/h. Die Sintertemperatur lag zwischen 900°C und 1320°C. Die Haltezeiten beim Sintern lagen zwischen 3h bis 72h. Nach dem Sintern wurde mit einer zwischen 50°C/h und 300°C/h betragenden Rate abgekühlt.

**[0017]** Das solchermassen hergestellte Varistorgranulat wurde nachfolgend in einer Rüttelvorrichtung oder durch leichtes mechanisches Reiben getrennt. Durch Sieben wurden aus dem getrennten Granulat sodann Granulatfraktionen mit Teilchengrössen zwischen 90 und 160  $\mu\text{m}$ , 32 und 63  $\mu\text{m}$  und kleiner 32  $\mu\text{m}$  hergestellt.

**[0018]** Varistorgranulate der verschiedenen Fraktionen wurden in bestimmten Gewichtsverhältnissen miteinander

vermischt. Einigen dieser Mischungen und einigen der Fraktionen wurde ein Metallpulver mit geometrisch anisotropen, insbesondere schuppenförmig ausgebildeten, elektrisch leitfähigen Teilchen mit einem Dicken- zu Längenverhältnis von typischerweise 1/5 bis 1/100 zugemischt, z. B. Ni-flakes, deren Länge im Durchschnitt weniger als 60 µm betrug. Die Länge der Metallteilchen war in jedem Fall so gewählt, dass sie im Durchschnitt kleiner war als der Radius eines durchschnittlich grossen Teilchens des groben (90 - 160 µm) Varistorgranulats. Hierdurch und durch einen geringen Anteil, typischerweise 0,05 bis 5 Volumenprozent des Varistorgranulats, wurde die Ausbildung von metallisch leitenden Perkulationspfaden in der Mischung vermieden.

**[0019]** Die Ausgangskomponenten des Füllstoffs wurden im allgemeinen mehrere Stunden in einem Turbolamischer vorgemischt. War eine der Ausgangskomponenten das Metallpulver, so legten sich dessen Teilchen an die Oberflächen der kugelförmigen Varistorteilchen an, so dass besonders niederohmige Kontakte zwischen den einzelnen Varistorteilchen geschaffen wurden. Ausserdem fallen kleinere Teilchen ins Innere der zu einem kleinen Prozentsatz als Hohlkugel ausgebildeten Varistorteilchen und helfen so Stromführungsengpässe zu vermindern.

**[0020]** Als metallischer Füllstoff sind auch feine Plättchen, leicht deformierbare, weiche Partikel und/oder Kurzfasern denkbar. Von Vorteil ist ein metallischer Füllstoff mit Teilchen, welche im Bereich der höchsten Verarbeitungstemperaturen aufschmelzen, sich bevorzugt in den Kontaktpunkten der Varistorteilchen ansammeln und dort zu einer verbesserten lokalen Kontaktierung führen.

**[0021]** Ferner können als metallischer Füllstoff auch feine Pulver, etwa auf der Basis von Silber, Kupfer, Aluminium, Gold, Indium und deren Legierungen, oder leitfähige Oxide, Boride, Carbide mit Partikeldurchmesser vorzugsweise zwischen 1 und 20 µm verwendet werden. Die Teilchen dieser Pulver können ohne weiteres kugelförmig ausgebildet sein.

**[0022]** Vor dem Zusammenführen von Matrixwerkstoff und Füllstoff sollten die im Füllstoff enthaltenen elektrisch leitfähigen Teilchen mit den Varistorpartikeln an deren Oberflächen verbunden werden. Es kann dann bei einem Matrixwerkstoff auf der Basis eines Polymers, wie etwa eines Epoxidharzes, der Gehalt an leitfähigen elektrischen Teilchen gering sein und einen unteren Wert von 0,05 Volumenprozent aufweisen.

**[0023]** Eine solche Oberflächenverbindung kann mit Vorteil durch eine Wärmebehandlung erreicht werden. Nach dem Mischen der Varistorpartikel und der elektrisch leitfähigen Teilchen haften diese Teilchen zwar zunächst gut an den Oberflächen der Varistorpartikel. Es hat sich aber gezeigt, dass beim nachfolgenden Zusammenführen, vorzugsweise Vermischen und Infiltrieren, mit dem Matrixwerkstoff, beispielsweise einem Polymer, einem Gel oder einem Öl, etwa auf der Basis eines Silikons, die elektrisch leitfähigen Teilchen zum Teil auf dem Matrixwerkstoff aufschwimmen und dann die dielektrische Festigkeit eines solchermassen hergestellten Widerstands ganz wesentlich beeinträchtigen. Durch mit der Wärmebehandlung eingeleitete Prozesse, insbesondere Diffusionsprozesse, werden die elektrisch leitfähigen Teilchen jedoch fest mit der Oberfläche verbunden. Beim nachfolgenden Zusammenführen (Vermischen, Infiltrieren) mit Matrixwerkstoff wird ein Aufschwimmen der elektrisch leitfähigen Teilchen auf dem Matrixwerkstoff vermieden. Auch bei weiteren Misch- und Compoundierschritten kann es nicht zu einer Umverteilung der elektrisch leitfähigen Teilchen kommen. Gegebenenfalls im wärmebehandelten Füllstoff vorhandene lose Teilchen können vor dem Zusammenführen mit dem Matrixwerkstoff vorzugsweise durch Waschen, Sieben oder Windsichten entfernt werden. Die für die Wärmebehandlung erforderlichen Temperaturen werden im wesentlichen durch den Werkstoff der elektrisch leitfähigen Teilchen bestimmt. Für Silber hat sich bei einer Behandlungszeit von ca. 3 h eine Wärmebehandlungstemperatur von ca. 400°C als ausreichend erwiesen. Höhere Temperaturen (bis 900°C) sind möglich, allerdings muss dann darauf geachtet werden, dass sich die elektrischen Eigenschaften der Varistorpartikel nicht zu stark ändern. Solche Änderungen könnten beispielsweise durch eine Reaktion des Werkstoffs der elektrisch leitfähigen Teilchen mit der Wismutphase der Varistorpartikel auftreten.

**[0024]** Besonders geringe schädliche Reaktionen treten dann auf, wenn als elektrisch leitfähige Teilchen niedrigschmelzende feine Lotpartikel verwendet werden, und wenn die hierbei durch Adhäsion erzeugte Oberflächenverbindung gegebenenfalls noch bei niedrigen Temperaturen getempert wird.

**[0025]** Gute Oberflächenverbindungen werden auch dadurch erhalten, dass Varistorpartikel enthaltendes Pulver in einer metallhaltigen Lösung oder Dispersion dispergiert wird, und dass durch nasschemische Fällung der dispersen Lösung oder Dispersion oder durch elektrochemische oder galvanische Abscheidung die Oberflächenverbindung erzeugt wird. Durch nachfolgende Wärmebehandlung kann diese Verbindung noch gefestigt werden.

**[0026]** Auch durch Dispersion eines Varistorpartikel enthaltendes Pulvers in einer metallhaltigen Lösung oder Dispersion, und durch nachfolgende reaktive Sprühtrocknung oder Sprühpyrolyse der dispersen Lösung oder Dispersion können feste Oberflächenverbindungen zwischen den Varistorpartikeln und den elektrisch leitfähigen Teilchen hergestellt werden. Ebenso ist eine Oberflächenbeschichtung aus der Gasphase möglich, wie dies mit Vorteil durch Sputtern, Aufdampfen oder Besprühen, etwa im Wirbelbett oder in einem varistorgranulat- und gashaltigen Pulverstrom, erreicht wird.

**[0027]** Eine vorteilhafte Oberflächenbeschichtung wird auch durch Reibkontaktierung erreicht. Hierbei werden dem Varistorgranulat oder zumindest einem Teil davon und/oder der elektrisch leitfähigen Teilchen in einem Mischer Reibkörper aus dem Material den elektrisch leitfähigen Teilchen beigegeben und/oder es enthält die Auskleidung des Mi-

schers Material der elektrisch leitfähigen Teilchen. Alternativ kann die Oberflächenbeschichtung auch durch Einbringen des Varistorgranulats und der elektrisch leitfähigen Teilchen in ein Mechano-Fusion-System erreicht werden, wie dies etwa von der Firma Hosokawa Micron Europe B.V., 2003 RT Haarlem, Holland vertreiben wird.

**[0028]** Gegebenenfalls, beispielsweise wenn die Matrix ein Silikon enthält, ist es von Vorteil, zumindest einen Teil des Varistorgranulats und/oder der elektrisch leitfähigen Teilchen mit einem Haftvermittler zu versehen. Die Haftfestigkeit des Füllstoffs in der Matrix ist dann optimiert. Solche Haftvermittler werden im allgemeinen in Form einer dünnen Schicht auf den Füllstoff aufgetragen. Geeignete Haftvermittler sind beispielsweise Silane, Titanate, Zirkonate, Aluminate und/oder Chelate. In diesem Fall können die elektrisch leitfähigen Teilchen auch dem Haftvermittler beigegeben werden und somit in wirtschaftlich besonders vorteilhafter Weise im selben Auftragsprozess mitverwendet werden.

**[0029]** Es wurden Widerstandskörper gefertigt, aus denen durch Sägen, Schleifen und Anbringen zweier Elektroden, etwa durch Beschichten mit einem Metall wie Gold oder Aluminium, Probewiderstände mit einem Volumen von einigen mm<sup>3</sup> bis zu einigen dm<sup>3</sup> realisiert wurden. Es wurden ferner auch Probekörper gefertigt, bei denen die Elektroden beim Vergießen mit einem Giessharz, wie etwa einem Epoxy oder einem Silikon, direkt mitvergossen wurden.

**[0030]** In der nachfolgenden Tabelle sind die Zusammensetzungen von vier dieser Probewiderstände angegeben, wobei D den Durchmesser der Teilchen des Varistorgranulats bedeutet.

Widerstand	Polymer	Füllstoff
1	50 Vol% Epoxy	50 Vol% Varistorgranulat, D = 90 - 160 µm
2	45 Vol% Epoxy	48 Vol% Varistorgranulat, D = 90 - 160 µm 7 Vol% Varistorgranulat, D = 32 - 63 µm
3	50 Vol% Epoxy	47,5 Vol% Varistorgranulat, D = 90 - 160 µm 2,5 Vol % Ni-flakes
4	45 Vol% Epoxy	48 Vol% Varistorgranulat, D = 90 - 160 µm 5,5 Vol% Varistorgranulat, D = 32 - 63 µm 1,5 Vol % Ni-flakes

**[0031]** Alle diese Widerstände wurden aus dem gleichen Ausgangspolymer und dem gleichen groben Ausgangsgranulat (D = 90 - 160 µm) gefertigt.

**[0032]** Der Widerstand 1 war Stand der Technik.

**[0033]** Im Unterschied zum Widerstand 1 wies der Widerstand 2 eine höhere Füllstoffdichte sowie zusätzlich noch einen ca. 15 Vol% des groben Ausgangsgranulats betragenden Anteil des zuvor beschriebenen, feinkörnigen Varistorgranulats (D = 32 - 63 µm) auf.

**[0034]** Im Unterschied zu den Widerständen 1 und 2 wies der Widerstand 3 einen 5 Vol% am Füllstoff betragenden Anteil an elektrisch leitenden Ni-flakes auf.

**[0035]** Im Unterschied zu den Widerständen 1 bis 3 wies der Widerstand 4 sowohl einen ca. 10 Vol% des Füllstoffs betragenden Anteil des feinkörnigen Varistorgranulats als auch einen ca 3 Vol% betragenden Anteil an elektrisch leitenden Ni-flakes auf.

**[0036]** An diesen vier Widerständen wurden - wie aus der nachfolgenden Tabelle entnommen werden kann - die Durchbruchfeldstärke  $U_B$  [V/mm], der Nichtlinearitätskoeffizient  $\alpha_B$  und die maximal aufgenommene Leistung P [J/cm<sup>3</sup>], ermittelt.

**[0037]** Zur Bestimmung von  $U_B$  und  $\alpha$  wurde an die Widerstände eine variable Gleichspannung angelegt und wurden die Widerstände so elektrischen Feldstärken zwischen ca 5 und ca 500 [V/mm] ausgesetzt. In Abhängigkeit von der herrschenden Feldstärke wurde die in jedem der Widerstände fließende Stromdichte J [A/cm<sup>2</sup>] ermittelt. Die so ermittelten Werte von U und J bestimmten die Strom-Spannungs-Kennlinien der Widerstände. Aus jeder der Kennlinien wurde die Durchbruchfeldstärke  $U_B$  des zugeordneten Widerstandes bei einer Stromdichte von  $1,3 \times 10^{-4}$  [A/cm<sup>2</sup>] ermittelt.  $\alpha_B$  wurde für jeden der Widerstände aus der Steigung der Tangente an die zugeordnete Strom-Spannungs-Kennlinie doppelt-logarithmisch in dem durch die Durchbruchfeldstärke  $U_B$  bestimmten Punkt entnommen.

**[0038]** P wurde aus Stromimpulsversuchen ermittelt, bei denen die Widerstände in einer Prüfvorrichtung mehreren 8/20 µs Stromimpulsen mit Stromdichteamplituden bis zu 1 [kA/cm<sup>2</sup>] bei elektrischen Feldstärken bis zu 800 [V/mm] ausgesetzt waren.

Probe	$U_B$ [V/mm]	$\alpha_B$	P [J/cm <sup>3</sup> ]
1	321	16,7	23,8
2	239	28,8	38,2

(fortgesetzt)

Probe	$U_B$ [V/mm]	$\alpha_B$	P [J/cm <sup>3</sup> ]
3	150,8	24,7	74,6
4	176,1	20,6	109,6

**[0039]** Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, dass sich die Widerstände 2 bis 4 gegenüber dem Widerstand nach dem Stand der Technik (Widerstand 1) sowohl durch einen grösseren Nichtlinearitätskoeffizienten  $\alpha_B$  als auch durch eine erhöhte Leistungsaufnahme P auszeichnen und dies bei gleichzeitig niedriger Durchbruchfeldstärke. Dies ist zum einen eine Folge der verbesserten Kontaktierung der einzelnen Varistorpartikel untereinander durch die zusätzlich in der Mischung enthaltenen elektrisch leitfähigen Teilchen und zum anderen eine Folge einer besonders hohen Dichte an Varistorpartikeln. Diese hohe Dichte ist durch ein Varistorgranulat entstanden mit zwei Fraktionen von Teilchen mit unterschiedlichen Grössen, von denen die Teilchen der ersten Fraktion grössere Durchmesser als die Teilchen der zweiten Fraktion aufweisen und im wesentlichen in Form einer dichten Kugelpackung angeordnet sind und die Teilchen der zweiten Fraktion die von der Kugelpackung gebildeten Lücken ausfüllen.

**[0040]** Die Durchmesser der Teilchen der ersten Fraktion liegen vorzugsweise zwischen ca. 40 und ca. 200  $\mu\text{m}$ . Zur Erzielung einer hohen Dichte ist es besonders günstig, wenn die Durchmesser der Teilchen der zweiten Fraktion ca. 10 bis ca. 50% der Durchmesser der Teilchen der ersten Fraktion betragen, und wenn der Anteil der zweiten Fraktion ca. 5 bis ca. 30 Volumenprozent des Anteils der ersten Fraktion beträgt.

**[0041]** Es hat sich gezeigt, dass eine verbesserte Energieaufnahme erreicht wird, wenn mindestens eine weitere Fraktion von überwiegend kugelförmig ausgebildeten Teilchen vorgesehen ist, deren Durchmesser ca. 10 bis ca. 50% der Durchmesser der Teilchen der zweiten Fraktion betragen und beispielsweise Teilchen kleiner 32  $\mu\text{m}$  aufweisen. Die Energieaufnahme und/oder andere Eigenschaften können zusätzlich verbessert werden durch spezielle stöchiometrische Zusammensetzungen und durch bestimmte Strukturen der einzelnen Fraktionen, durch Auswahl geeigneter elektrisch leitfähiger Teilchen und durch Anwendung vorbestimmter Bedingungen bei der Herstellung der Fraktionen, wie insbesondere beim Sintern.

## Patentansprüche

1. Nichtlinearer Widerstand mit Varistorverhalten, enthaltend eine Matrix und einen in die Matrix eingebetteten, pulverförmigen Füllstoff, bei dem der Füllstoff ein gesintertes Varistorgranulat mit überwiegend kugelförmigen Teilchen aus dotiertem Metalloxid aufweist, welche Teilchen aus kristallinen, durch Korngrenzen voneinander getrennten Körnern aufgebaut sind, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Füllstoff zusätzlich elektrisch leitfähige Teilchen umfasst, welche höchstens einen Teil der Oberflächen der kugelförmigen Teilchen bedecken.
2. Widerstand nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die im Füllstoff vorgesehenen, elektrisch leitfähigen Teilchen ca. 0,05 bis ca. 5 Volumenprozent des Füllstoffes ausmachen.
3. Widerstand nach einem der Ansprüche 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Teilchen geometrisch anisotrop ausgebildet sind.
4. Widerstand nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil der elektrisch leitfähigen Teilchen plättchen- und/oder schuppenförmig ausgebildet ist und diese Plättchen und/oder Schuppen ein Dicken- zu Höhenverhältnis von ca. 1/5 bis 1/100 aufweisen.
5. Widerstand nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Länge der Plättchen und/oder Schuppen durchschnittlich kleiner als der Radius der Teilchen der ersten Fraktion des Varistorgranulats ist.
6. Widerstand nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil der elektrisch leitfähigen Teilchen als Kurzfasern ausgebildet ist.
7. Widerstand nach einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** zumindest ein Teil des Varistorgranulats und/oder der elektrisch leitfähigen Teilchen mit einem Haftvermittler versehen ist.
8. Widerstand nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Varistorgranulat mindestens

zwei Fraktionen von Teilchen mit unterschiedlichen Grössen enthält, von denen die Teilchen der ersten Fraktion grössere Durchmesser als die Teilchen der zweiten Fraktion aufweisen und im wesentlichen in Form einer dichten Kugelpackung angeordnet sind und die Teilchen der zweiten Fraktion die von der Kugelpackung gebildeten Lücken ausfüllen.

9. Widerstand nach Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Durchmesser der Teilchen der zweiten Fraktion ca. 10 bis ca. 50% der Durchmesser der Teilchen der ersten Fraktion betragen.
10. Widerstand nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Durchmesser der Teilchen der ersten Fraktion ca. 40 bis ca. 200  $\mu\text{m}$  betragen.
11. Widerstand nach einem der Ansprüche 8 bis 10, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil der zweiten Fraktion ca. 5 bis ca. 30 Volumenprozent des Anteils der ersten Fraktion beträgt.
12. Widerstand nach einem der Ansprüche 8 bis 11, **dadurch gekennzeichnet, dass** mindestens eine weitere Fraktion von überwiegend kugelförmig ausgebildeten Teilchen vorgesehen ist, deren Durchmesser ca. 10 bis ca. 50% der Durchmesser der Teilchen der zweiten Fraktion betragen.
13. Verfahren zur Herstellung eines Widerstands nach Anspruch 1, bei dem der Varistorpartikel und elektrisch leitfähige Teilchen enthaltende pulverförmige Füllstoff mit einem die Matrix bildenden Werkstoff zusammengeführt wird, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor dem Zusammenführen die im Füllstoff enthaltenen elektrisch leitfähigen Teilchen mit den Varistorpartikeln an deren Oberflächen verbunden werden.
14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die elektrisch leitfähigen Teilchen mit einem die Varistorpartikel enthaltenden Pulver durch Mischen zusammengeführt werden, und dass die hierbei gebildete Mischung bei Temperaturen wärmebehandelt wird, bei denen sich die Oberflächenverbindung bildet.
15. Verfahren nach Anspruch 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** als elektrisch leitfähige Teilchen Lotpartikel verwendet werden.
16. Verfahren nach Anspruch 14 oder 15, **dadurch gekennzeichnet, dass** nicht oberflächenverbundene, elektrisch leitfähige Teilchen vorzugsweise durch Waschen, Sieben oder Windsichten aus der wärmebehandelten Mischung entfernt werden.
17. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Varistorpartikel enthaltendes Pulver in einer metallhaltigen Lösung oder Dispersion dispergiert wird, und dass durch nasschemische Fällung der dispersen Lösung oder Dispersion oder durch galvanische oder elektrochemische Abscheidung die mit den Oberflächen der Varistorpartikel verbundenen elektrisch leitfähigen Teilchen als Fällungs- oder Abscheidungsprodukt hergestellt werden.
18. Verfahren nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Fällungsprodukt wärmebehandelt wird.
19. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** ein Varistorpartikel enthaltendes Pulver in einer metallhaltigen Lösung oder Dispersion dispergiert wird, und dass durch reaktive Sprühtrocknung oder Sprühpyrolyse der dispersen Lösung oder Dispersion die mit den Oberflächen der Varistorpartikel verbundenen, elektrisch leitfähigen Teilchen hergestellt werden.

## Claims

1. Nonlinear resistor with varistor behaviour, containing a matrix and a filler in powder form which is embedded in the matrix, in which the filler is composed of sintered varistor granules with predominantly spherical particles of doped metal oxide, which particles are made of crystalline grains separated from one another by grain boundaries, **characterized in that** the filler also contains electrically conductive particles, which cover at most a part of the surfaces of the spherical particles.
2. Resistor according to Claim 1, **characterized in that** the electrically conductive particles provided in the filler make up from about 0.05 to about 5% by volume of the filler.

3. Resistor according to one of Claims 1 or 2, **characterized in that** the electrically conductive particles are of geometrically anisotropic design.
- 5 4. Resistor according to Claim 3, **characterized in that** at least a portion of the electrically conductive particles is in wafer and/or flake form and these wafers and/or flakes have a thickness to height ratio of from about 1/5 to 1/100.
5. Resistor according to Claim 4, **characterized in that** the length of the wafers and/or flakes is on average less than the radius of the particles in the first fraction of the varistor granules.
- 10 6. Resistor according to Claim 3, **characterized in that** at least a portion of the electrically conductive particles is formed by short fibres.
7. Resistor according to one of Claims 1 to 6, **characterized in that** at least a portion of the varistor granules and/or the electrically conductive particles is provided with an adhesion promoter.
- 15 8. Resistor according to one of Claims 1 to 7, **characterized in that** the varistor granules contain at least two fractions of particles with different sizes, of which the particles in the first fraction have larger diameters than the particles in the second fraction and are arranged essentially in the form of close sphere packing and the particles in the second fraction fill the interstices formed by the sphere packing.
- 20 9. Resistor according to Claim 8, **characterized in that** the diameters of the particles in the second fraction are from about 10 to about 50% of the diameters of the particles in the first fraction.
- 25 10. Resistor according to Claim 9, **characterized in that** the diameters of the particles in the first fraction are from about 40 to about 200  $\mu\text{m}$ .
11. Resistor according to one of Claims 8 to 10, **characterized in that** the quantity of the second fraction is from about 5 to about 30% by volume of the amount of the first fraction.
- 30 12. Resistor according to one of Claims 8 to 11, **characterized in that** at least one further fraction of predominantly spherically formed particles is present, whose diameters are from about 10 to about 50% of the diameters of the particles in the second fraction.
- 35 13. Process for the production of a resistor according to Claim 1, in which the filler in powder form which contains the varistor particles and electrically conductive particles, is combined with a material forming the matrix, **characterized in that** before the combination the electrically conductive particles contained in the filler are bonded to the varistor particles on their surfaces.
- 40 14. Process according to Claim 13, **characterized in that** electrically conductive particles are combined by mixing with a powder which contains the varistor particles and **in that** the mixture formed in this way is heat treated at temperatures at which the surface bond is formed.
15. Process according to Claim 14, **characterized in that** solder particles are used as electrically conductive particles.
- 45 16. Process according to Claim 14 or 15, **characterized in that** electrically conductive particles that are not surface-bound are removed from the heat-treated mixture, preferably by washing, screening or air separation.
- 50 17. Process according to Claim 13, **characterized in that** a powder which contains varistor particles is dispersed in a metal-containing solution or dispersion, and **in that** by wet chemical precipitation of the disperse solution or dispersion or by electrolytic or electrochemical deposition, the electrically conductive particles bonded to the surfaces of the varistor particles are produced as a precipitation or deposition product.
18. Process according to Claim 17, **characterized in that** the precipitation product is heat treated.
- 55 19. Process according to Claim 13, **characterized in that** a powder which contains varistor particles is dispersed in a metal-containing solution or dispersion, and **in that** the electrically conductive particles bonded to the surfaces of the varistor particles are produced by reactive spray drying or spray pyrolysis of the disperse solution or dispersion.



## Revendications

- 5 1. Résistance non linéaire qui se comporte comme une varistance, qui contient une matrice et une charge poudreuse incorporée dans la matrice, dans laquelle la charge présente un granulé fritté de varistance qui présente des particules principalement sphériques en oxyde métallique dopé, ces particules étant constituées de grains cristallins séparés les uns des autres par des frontières de grains, **caractérisée en ce que** la charge comporte de plus des particules électriquement conductrices qui couvrent au plus une partie de la surface des particules sphériques.
- 10 2. Résistance selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** les particules électriquement conductrices prévues dans la charge représentent d'environ 0,05 à environ 5 % en volume de la charge.
- 15 3. Résistance selon l'une des revendications 1 ou 2, **caractérisée en ce que** les particules électriquement conductrices ont une forme géométriquement anisotrope.
- 20 4. Résistance selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'**au moins une partie des particules électriquement conductrices a la forme de plaquettes et/ou d'écaillés, le rapport entre l'épaisseur et la hauteur de ces plaquettes et/ou écaillés étant d'environ 1/5 à 1/100.
5. Résistance selon la revendication 4, **caractérisée en ce que** la longueur des plaquettes et/ou des écaillés est en moyenne plus petite que le rayon des particules de la première fraction du granulé de varistance.
- 25 6. Résistance selon la revendication 3, **caractérisée en ce qu'**au moins une partie des particules électriquement conductrices ont la forme de courtes fibres.
- 30 7. Résistance selon l'une des revendications 1 à 6, **caractérisée en ce qu'**au moins une partie du granulé de varistance et/ou des particules électriquement conductrices est dotée d'un agent de renforcement de l'adhérence.
8. Résistance selon l'une des revendications 1 à 7, **caractérisée en ce que** le granulé de varistance contient au moins deux fractions de particules de différentes tailles, parmi lesquelles les particules de la première fraction ont un diamètre plus grand que les particules de la deuxième fraction et sont disposées essentiellement sous la forme d'un empilement dense de sphères, les particules de la deuxième fraction remplissant les interstices formés dans l'empilement de sphères.
- 35 9. Résistance selon la revendication 8, **caractérisée en ce que** le diamètre de la deuxième fraction représente d'environ 10 à environ 50 % du diamètre des particules de la première fraction.
- 40 10. Résistance selon la revendication 9, **caractérisée en ce que** le diamètre de la première fraction est compris entre environ 40 et environ 200  $\mu\text{m}$ .
- 45 11. Résistance selon l'une des revendications 8 à 10, **caractérisée en ce que** la proportion de la deuxième fraction représente d'environ 5 à environ 30 % en volume de la proportion de la première fraction.
12. Résistance selon l'une des revendications 8 à 11, **caractérisée en ce qu'**au moins une autre fraction de particules de forme principalement sphérique est prévue, dont le diamètre représente d'environ 10 à environ 50 % du diamètre des particules de la deuxième fraction.
- 50 13. Procédé de fabrication d'une résistance selon la revendication 1, dans lequel on assemble avec un matériau qui forme la matrice la charge pulvérulente qui contient des particules de varistance et des particules électriquement conductrices, **caractérisé en ce qu'**avant le rassemblement, les particules électriquement conductrices contenues dans la charge sont liées à la surface des particules de varistance.
- 55 14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** les particules électriquement conductrices sont rassemblées par mélange avec une poudre qui contient les particules de varistance et **en ce que** le mélange ainsi formé est traité thermiquement à des températures auxquelles les liaisons de surfaces se forment.
15. Procédé selon la revendication 14, **caractérisé en ce que** comme particules électriquement conductrices, on utilise des particules de soudure.

16. Procédé selon les revendications 14 ou 15, **caractérisé en ce que** des particules électriquement conductrices non reliées à la surface sont séparées de préférence par lavage, tamisage ou cyclonage du mélange traité thermiquement.

17. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'une** poudre qui contient des particules de varistance est dispersée dans une solution ou dispersion qui contient des métaux et **en ce que** par précipitation chimique par voie humide de la solution dispersée ou de la dispersion ou par séparation galvanique ou électrochimique, les particules électriquement conductrices liées à la surface des particules de varistance sont préparées sous la forme d'un produit de précipitation ou de séparation.

18. Procédé selon la revendication 17, **caractérisé en ce que** le produit de précipitation est traité thermiquement.

19. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce qu'une** poudre qui contient des particules de varistance est dispersée dans une solution ou dispersion qui contient des métaux et **en ce que** les particules électriquement conductrices liées à la surface des particules de varistance sont préparées par séchage par pulvérisation réactive ou pyrolyse par pulvérisation de la solution dispersée ou de la dispersion.