

文章编号: CN31-1363(1999)-06-0939-06

低电阻率高性能 PTCR 陶瓷材料

— 汽车闭锁器马达过电流保护元件的制备

黄仲臧¹, 沈嘉祺²

(1. 中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050; 2. 上海希格玛电子陶瓷有限公司, 上海 201818)

摘 要: 为满足汽车电器等低电压下的保护元件的需求, 研制低电阻率高性能 PTCR 陶瓷材料已成为研究的热点. 本工作采用通常的混合氧化物工艺制备了室温电阻率 $<10 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻率的突变达到 10^5 的高性能 PTCR 热敏电阻陶瓷. 并研究了原材料, 固溶体的基方组成, 各种添加物以及烧结工艺等对 PTCR 陶瓷性能的影响, 特别注意了用液相方式添加施主和受主杂质在制备低电阻率的高性能 PTCR 陶瓷时起的更为有效的作用, 对材料的化学组成, 制备 (烧结) 工艺, 显微结构和 PTCR 效应之间的关系进行了讨论. 用本材料制备的元件能用于汽车闭锁器马达的过电流保护.

关 键 词: PTCR 陶瓷, 室温电阻率, 电阻率的突变, 马达过电流保护元件

中图分类号: TM 22 **文献标识码:** A

1 引言

近 20 多年来, PTCR 陶瓷作为一种重要的功能材料得到了广泛的关注, 并取得了迅速的发展, 特别是近几年, 随着对电器可靠性要求的提高和安全性能的规范化, 各类保护元件的需求迅速增加, 使 PTCR 保护功能的应用获得了空前的发展, 自九十年代初期起已成为 PTCR 陶瓷材料的第一大应用. 然而, 许多保护器件的使用电压比较低, 作为保护用的 PTCR 元件大多又与被保护的负载串联相接, 则要求它有足够低的电阻以及高的耐压强度, 才能使其在正常情形时不影响负载的工作参数, 但在出现故障 (大电流冲击或局部过热等) 时, 却又能承受电路极大部分的电压降, 从而保护负载不会损坏. 这意味着 PTCR 陶瓷材料既要有低的电阻率, 又要有高的击穿电压, 这对 PTCR 陶瓷是严峻的挑战. 因为现有的理论认为, PTCR 陶瓷的电阻率与施主杂质浓度密切相关, 又受其显微结构 (主要是晶粒大小和分布以及晶界特性等) 的影响, 而后者又受前者的制约及其它工艺因素的影响, 这些错综复杂的关系使 PTCR 陶瓷的电阻率不能降得很低, 故国际上早期资料报道称: PTCR 陶瓷的电阻率的下限为 $20 \Omega \cdot \text{cm}$. 显然, 这一电阻率对许多电器, 特别是汽车上的马达的保护来说, 仍太高, 因而需要研究电阻率更低材料^[1~4].

为此, 本工作从制备 PTCR 陶瓷的原材料的性能, 基方固溶体的组成, 添加物的浓度和添加方式, 以及烧结工艺等方面开展工作, 制得了 $T_c \sim 100^\circ\text{C}$, 室温电阻率 $<10 \Omega \cdot \text{cm}$, 电阻

收稿日期: 1999-01-25, 收到修改稿日期: 1999-03-12

基金项目: 上海汽车工业总公司攻关项目 (017132)

作者简介: 黄仲臧, 男, 1943 年生, 研究员

率的突变达到 10^5 的 PTCR 陶瓷.

2 实验过程

本工作的研究中, PTCR 陶瓷材料采用通常的混合氧化物工艺, 用二氧化钛和碳酸钡为主要原料在 $1150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右合成钛酸钡, 或直接用商品的化学制备的钛酸钡粉末为原料, 引入其它固溶体组元, 以调节基方组成的居里温度, 并添加施主和受主杂质以及烧结助剂, 经球磨混合粉碎, 造粒, 成型, 烧结而成, 烧结的陶瓷片研磨加工至所需的尺寸后, 在元件主表面先后烧渗欧姆银浆和相应的普通银浆为电极, 室温电阻值用微欧表测得, PTCR 效应 (R - T 曲线) 由计算机控制的专用 PTCR 测试仪获得, 材料的显微结构由 SEM 观察得到.

3 结果与讨论

3.1 基方选择

3.1.1 原料性能控制

众所周知, PTCR 陶瓷的室温电阻率与原材料性能关系极大, 这是由于 PTCR 陶瓷的导电特性是来源于化学组成中含有一定浓度的施主杂质而形成的 n 型半导体, 因此, 主要原料 (二氧化钛和碳酸钡) 应具有较高的纯度, 特别是不利于 n 型导电特性的杂质, 例如 Fe、Mg、Al、K、Na 等离子的含量应尽可能的低, 一般控制在 30ppm 以下. 国内外用氯化法制备的二氧化钛和电子级碳酸钡以及化学制备的钛酸钡基本上都能符合上述要求 [5].

3.1.2 (Ba-Sr-Ca-Pb)TiO₃ 四元系统

据报道, (Ba-Sr-Ca-Pb)TiO₃ 四元系统被认为是制备高性能 PTCR 陶瓷 (特别是 T_c 不太高) 主要基方系统, 其中 CaTiO₃ 改善材料的显微结构, 并促进半导体化过程; 而 SrTiO₃ 和 PbTiO₃ 则为居里温度的调节剂, 二者同时引入, 有助于性能控制, 特别是获得细晶陶瓷材料 [6].

3.1.3 (Ba-Sr-Ca)TiO₃ 三元系统

考虑到本工作对 PTCR 陶瓷的室温电阻率有特殊要求, 引入 PbTiO₃ 在改善性能的同时, 还增加了工艺上困难, 特别当陶瓷在不加坩埚密闭烧结时, PbO 易于挥发, 在晶格中生成的 Pb 缺位, 将可能对 PTCR 陶瓷的 n 电导起某种抵消作用而提高电阻率, 为此, 也采用 (Ba-Sr-Ca)TiO₃ 三元系统基方, 二者电性能比较示于图 1 中. 而且, SEM 观察表明, (Ba-Sr-Ca-Pb)TiO₃ 四元系统的平均晶粒尺寸较小这也可能使室温电阻率稍高 [7].

3.2 施主与受主杂质的添加

在 BaTiO₃ 为基的化学组成中添加一定浓度的施主杂质是产生 PTCR 效应的必要条件, 且对大多数施主添加物 (除 Y₂O₃ 外) 来说, 当其添加浓度为 0.3at% 左右时, 材料电阻率达到最小值, 然而, 实验发现, 不同施主添加物所得到的电阻率最小值略有差异, 相比之下 Sb₂O₃ 似乎显示了较低的电阻率值, 比较符合本项目的要求.

鉴于材料中添加的施主杂质浓度与由得到材料的电阻率推算得的载流子浓度相差比较大, 可见, 并非所有添加的施主杂质离子都进入了主晶相的晶格, 起到了施主的作用. 为此, 以不同的方式添加施主杂质将可能对其施主的作用有一定的影响. 本工作证实了用液相方式加入施主杂质能有较好的均匀性和分散性, 可以有较好的施主效果, 即得到的材料

具有较低的电阻率和较大的 PTCR 效应, 如图 2 所示. 基于同样理由, 用以改善材料 PTCR 效应的受主添加物 Mn^{2+} 也采取液相形式加入.

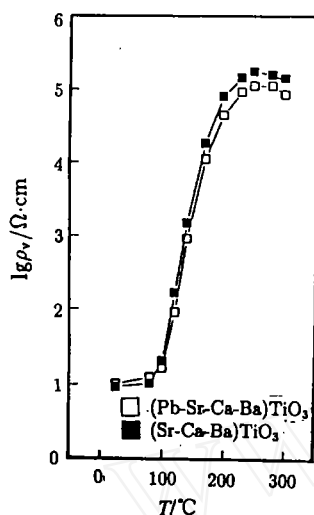


图 1 用不同的基方固溶体 $(Ba-Sr-Ca-Pb)TiO_3$ 和 $(Ba-Sr-Ca)TiO_3$ 制备的 PTCR 材料的性能比较

Fig. 1 Comparison of the performance of PTCR materials prepared with different basic solid solutions of $(Ba-Sr-Ca-Pb)TiO_3$ and $(Ba-Sr-Ca)TiO_3$

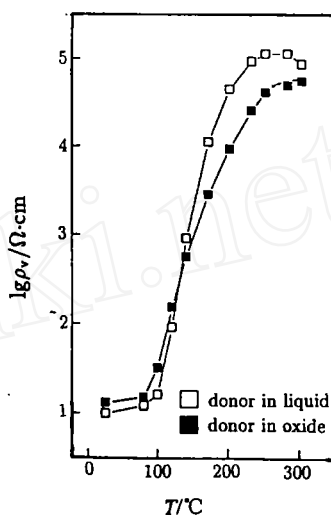


图 2 用不同的方式加入施主杂质制备的 PTCR 材料的性能比较

Fig. 2 Comparison of the performance of PTCR materials prepared with different method of adding donor

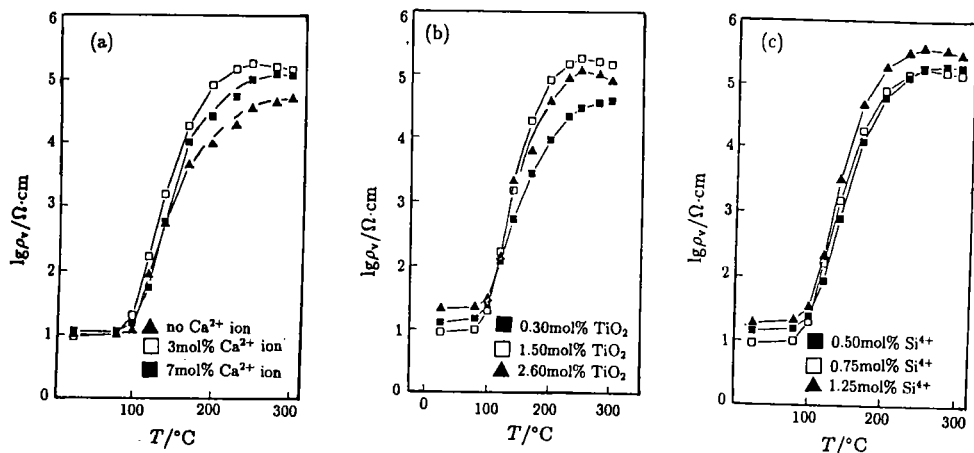


图 3 PTCR 材料的性能随添加物含量的变化

Fig. 3 Resistivity of PTCR materials as a function of temperature with different contents of additives

3.3 其他改性添加物

3.3.1 基方固溶体中 CaTiO_3 含量

实验观察到当基方中加入一定量 CaTiO_3 时, 在其含量为 3mol% 时陶瓷的室温电阻率达到最小值. 然而随着其含量的继续增加, 室温电阻率增大, 相应 PTCR 效应也在 CaTiO_3 含量为 3mol% 时达到最大, 如图 3(a) 所示. SEM 观察表明, 加入 CaTiO_3 后有利于获得晶粒分布均匀的显微结构, 但当增加到 7mol% 时, 晶粒尺寸有所减小, 这与其室温电阻率增加是一致的.

3.3.2 烧结助剂添加物

本工作采用一定量的过量 TiO_2 和含 Si 化合物作为陶瓷的烧结助剂, 使其在烧结过程中生成一定液相, 而控制材料的显微结构及电性能. 众所周知, 过量 TiO_2 作为反应液相将促进晶粒生长, 图 3(b) 表示了 TiO_2 含量从 0.3mol% 变到 2.6mol% 时对陶瓷性能的影响. 由此可见, 在本项目的条件下, 1.5mol% 过量 TiO_2 比较适宜.

而含 Si 的化合物则作为非反应液相, 一般而言应起到抑制晶粒生长作用, 但当与过量 TiO_2 一起加入时, 调节二者不同比例将可对陶瓷的晶粒生长得到适当控制. 图 3(c) 为当过量 TiO_2 为 1.5mol% 时, Si 化合物添加量对陶瓷性能的影响, 综合室温电阻率和 PTCR 效应二方面因素, 本工作将 Si 化合物添加量定在 0.75mol% 较为适宜.

3.4 烧结条件的影响

烧结过程是 PTCR 陶瓷制备过程中较为重要的一个环节, 本工作采用在 1200°C 左右保温一段时间, 再以较快速度升温到 1300°C 左右的烧结制度. 实验发现, 当不经过 1200°C 左右的保温而直接在 1300°C 烧结时, 材料的室温电阻率较高, PTCR 效应也稍差, 如图 4(a)

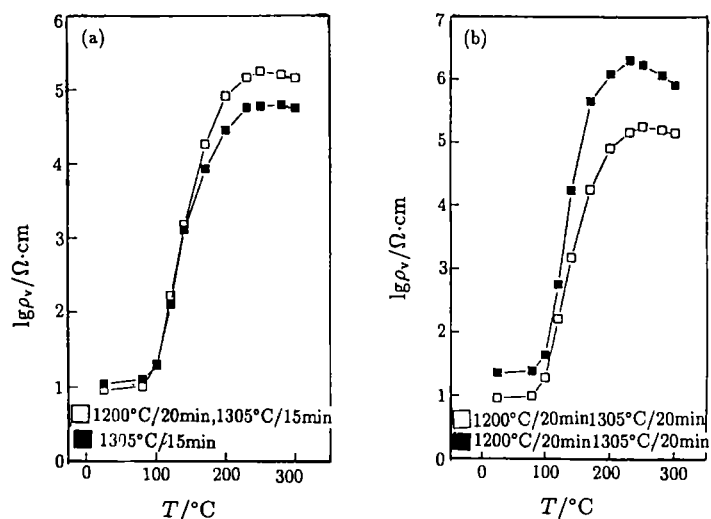


图 4 PTCR 材料的性能随烧结条件的变化

Fig. 4 Resistivity of PTCR materials as a function of temperature with different sintering schedule

所示. 由此可以推测, 在 1200°C 左右保温一段时间, 对于控制材料的烧结过程中的晶粒生长速率 (抑制晶粒的异常生长) 及促进致密化有一定的作用.

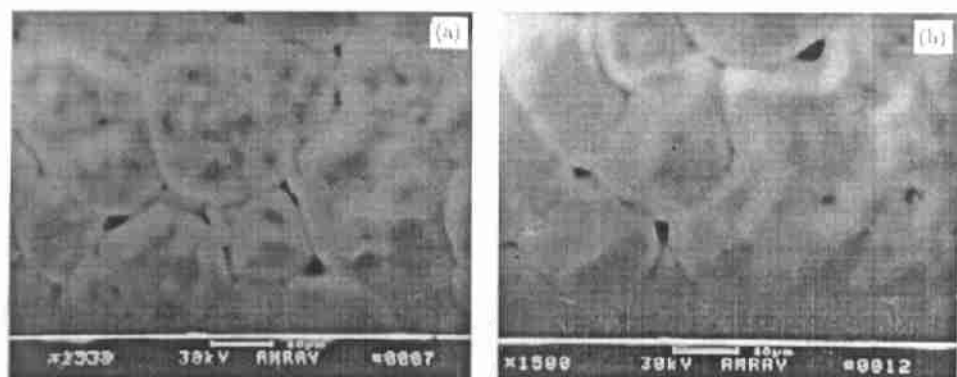


图 5 烧结温度下不同保温时间的 PTCR 材料的显微结构

Fig. 5 SEM microphotographs of PTCR materials prepared with different soaking time under sintering temperature (a) Soaking at 1305°C for 15min; (b) Soaking at 1305°C for 60min

若将 1300°C 的烧结时间延长, 则材料的室温电阻率明显增大, 如图 4(b) 所示. 然而, SEM 观察结果表明, 延长烧结时间似乎对陶瓷的显微结构影响不大, 如图 5 所示. 所以室温电阻率增大 (同时 PTCR 效应也有所增强) 将可归结为晶界势垒的提高, 显然, 在氧化气氛中烧结时, 这一结果是合乎逻辑的; 而且也似乎表明了当有液相存在时, PTCR 陶瓷的晶粒生长过程在达到烧结温度的很短时间内即可完成, 烧结时间长短将主要影响晶界特性^[9].

3.5 材料的典型性能

按照上述的实验结果, 本工作制得了居里温度为 $\sim 100^{\circ}\text{C}$, 室温电阻 $< 10\Omega\cdot\text{cm}$. 电阻的突变达到 10^5 的 PTCR 陶瓷, 由此制得室温电阻为 0.5Ω , 各项性能达到国外公司最新的同类产品水平的 PTCR 过电流保护元件, 满足了汽车闭锁器马达过电流保护的要求. 此材料的典型性能示于图 6 中.

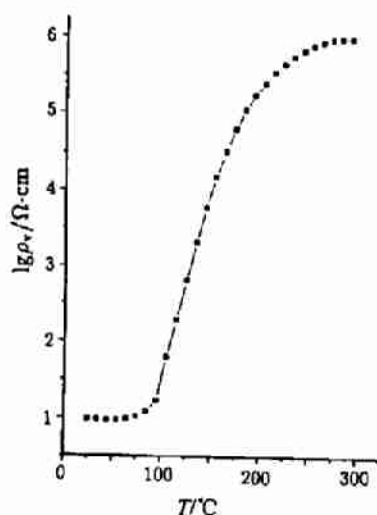


图 6 制备的 PTCR 材料的典型性能

Fig. 6 Typical performance of PTCR material prepared

4 结论

1. 制备 BaTiO_3 为基的低电阻率 PTCR 陶瓷应采用纯度高的原料, 特别要控制起受主作用的杂质浓度.

2. 以 BaTiO_3 为基的 PTCR 陶瓷的化学组成中, 加入一定比例 CaTiO_3 、 SrTiO_3 和

PbTiO₃ 可以有效控制材料的显微结构及其电性能, 但对制备低电阻率的 PTCR 陶瓷, 特别是在敞开条件烧结时, PbTiO₃ 似乎并不是必须的.

3. 以液相方式添加施主杂质和受主杂质, 将提高添加物的作用, 增强 PTCR 效应.
4. 过量 TiO₂ 和含 Si 化合物作为烧结助剂, 能有效调节陶瓷的性能.
5. 分段保温烧结制度是 PTCR 陶瓷制备的有效方式之一.

致谢 参加本项目工作的还有中国科学院上海硅酸盐研究所、上海希格玛电子陶瓷公司和上海实业交通电器有限公司的同志, 作者对他们的工作和帮助表示感谢.

参考文献:

- [1] Okinaka H. *et al. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1995, **74** (2): 62-66.
- [2] Shimada M. *J. Electronic Eng.* 1992, **Aug**: 56-59.
- [3] Kulwicki B.M. *Proc. of 1st Inter SAMPE Electronic Conference*, 1987. 441-450.
- [4] Heywang W, *et al. Electronic Ceramics. Chapter 2*, 1992. 29-47.
- [5] 黄仲臧等 (HUANG Zhong-Zang, *et al.*). 无机材料学报 (Journal of Inorganic Materials), 1995, **10** (3): 331-336.
- [6] 西井基电子陶瓷 (日文)1988, 5 月号: 22-27.
- [7] Jaffe B, *et al. Piezoelectric Ceramics*. London & New York: Academic Press, 1971. 156.
- [8] Huybrechts B, *et al. J. Mat. Sci.*, 1995, **30**: 2463-2474.

High Performance PTCR Ceramic Material with Low Resistivity —Preparation of Overcurrent Protector for Door Lock Motor in Automobile

HUANG Zhong-Zang¹, SHEN Jia-Qi²

(1. Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200050, China; 2. Shanghai Sigma Electronic Ceramics Co., LTD. Shanghai 201818, China)

Abstract: The development of PTCR ceramic material with low resistivity and high performance has been recently become one of the hot spots in the electronic ceramic research in order to meet the requirement of overload protection in automobile and other low voltage applications. PTCR ceramic material based on BaTiO₃ with electrical resistivity at room temperature <10 Ω·cm and resistivity jump -10⁵ was prepared by conventional mixed -oxide method. The properties of raw material, the constituents of solid solution, and additives and the schedule of sintering process were studied, and more attention was paid to the method of adding donor and acceptor in liquid solution. The relationship between composition, process, performance and microstructure during the ceramic preparation was discussed. The device made of the PTCR ceramic material obtained can be used as an overcurrent protector for door lock motor in automobile.

Key words PTCR ceramics, resistivity at room temperature, resistivity jump, overcurrent protector for motor