

文章编号:1007-6492(1999)03-0045-02

不同 TiO_2 晶型对 PTCR 启动元件恢复特性的影响

卢红霞¹, 张 锐¹, 郑英姿¹, 谢志强², 卢素霞²

(1. 郑州工业大学材料科学与工程系, 河南 郑州 450002; 2. 河南思达电子仪器股份有限公司, 河南 郑州 450001)

摘 要: 分析了国产及日本产 PTCR(热敏电阻)元件作为电冰箱压缩启动器时, 其恢复时间差异的原因。实验时分别取日本产金红石结构和国产锐钛矿结构的 TiO_2 为原料, 与同种国产 BaCO_3 粉末反应, 采用同样的电子陶瓷烧结工艺制备 PTCR 样品。分析启动元件电阻-温度特性曲线发现: 国产 PTCR 元件高温时的温度系数 α_T 低于日产样品, 国产启动器恢复时间较长是由于制备国产样品的主要原料 TiO_2 是锐钛矿结构, 而日产样品则是金红石结构。 TiO_2 粉体晶型结构对 BaTiO_3 基 PTCR 材料电阻温度系数有一定的影响。

关键词: 二氧化钛; 热敏电阻; 晶型; 恢复时间; 温度系数

中图分类号: TM 573.4

文献标识码: A

0 引言

BaTiO_3 系热敏电阻(Positive Temperature Coefficient Resistor, 简称 PTCR)材料, 由于其特有的电阻-温度性能, 被广泛地应用于程控交换、汽车工业、家用电器等各个领域。由于电冰箱压缩机要求的启动电流大, 且启动频繁, 国外大约 80% 冰箱压缩机采用 PTCR 启动, 国产冰箱压缩机厂家也积极改用 PTCR。目前国产压缩机年产量超过 1000 万台, 采用 PTCR 启动, 不仅取代了有触点的电磁继电器, 而且省去了电容, 具有无火花、启动无噪音、寿命长、低电压下正常启动, 节省电机铜线等优点, 具有很高的技术含量及经济效益。

当今国内外仍采用固相反应法由 BaCO_3 和 TiO_2 合成制备 BaTiO_3 系列 PTCR 冰箱压缩机启动元件, 但与国外同行相比差别较大^[1], 恢复特性及大电流冲击下的寿命尚不理想, 用国产原料制备的元件恢复时间一般大于 75 s, 而日本产品多小于 65 s, 甚至可达 40 s。 TiO_2 是生成 BaTiO_3 的主要原料, 对固相反应过程中烧成机制起着主导作用, 因此研究 TiO_2 的晶型、粒形及粒貌对材料电阻温度系数 α_T 的影响, 是提高材料 α_T 的关键, 本文着

重讨论 TiO_2 的晶型对材料的 α_T 的影响。

2 样品的制备

BaTiO_3 样品制备采用常规电子陶瓷工艺, 由 BaCO_3 和 TiO_2 高温下固相反应合成, 并引入半导化施主元素 Nb_2O_5 , Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, 烧结温度为 1300 $^{\circ}\text{C}$, 保温 2 h 使材料半导化并烧结成致密瓷。

试验时分别取日本产金红石结构、国产锐钛矿结构的 TiO_2 为原料, 与同种 BaCO_3 粉料反应制备 PTCR 样品。样品规格为 $\Phi 15 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的圆片, 两端烧渗 Ag-Zn 欧姆电极测试其特性。其中 1# 为日本金红石制备的样品, 2# 为国产锐钛矿 TiO_2 为原料制备的样品。采用华中理工大学固电系研制的 ZWX-1 型电阻-温度测试系统, 测试出两样品的 $R-T$ 特性(测量精度高于 0.1 $\Omega/^{\circ}\text{C}$)。主要性能指标见表 1。

表 1 不同原料制备的 PTCR 元件的性能

编号	元件性能			
	$R_{25^{\circ}\text{C}}/\Omega$	$T_1/^{\circ}\text{C}$	$\alpha_T/(^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C})$	β
1	11.8	124	26.4	5.87
2	17.9	116	16.7	5.36

收稿日期: 1999-04-13; 修订日期: 1999-05-21

基金项目: 河南省自然科学基金资助项目(984041000); 清华大学先进陶瓷与精细工艺开放实验室资助项目(X990305)

作者简介: 卢红霞(1969-), 女, 河南省新乡市人, 郑州工业大学讲师, 硕士, 主要从事无机非金属材料的研究。

说明: $T = 115\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\beta = \lg(R_{\max}/R_{\min})$.

3 分析讨论

PTCR 材料的电阻温度系数 α_T 为^[1]:

$$\alpha_T = 2.303 / (T_2 - T_1) \lg(R_2/R_1)$$

式中: T_1 表示开关温度; R_1 表示开关电阻值; T_2 表示平衡点温度; R_2 表示平衡点电阻值.

一般情况下, 启动元件的恢复时间与 PTCR 材料的温度系数有关, 温度系数越高, 恢复时间越短. 另一方面恢复时间与 PTCR 材料的电压效应及材料在整个温区的展宽效应有关, 图 1 是两种居里温度 T_C 为 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的启动元件的 $R-T$ 特性.

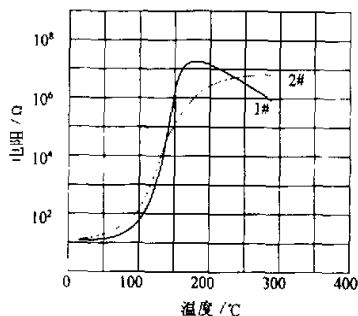


图 1 两种 PTCR 的 $R-T$ 特性曲线

从测试的结果可以看出, 在样品 PTCR 的低温区 ($110 \sim 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), 两者的 α_T 分别为 21.2% 和 20.5% , 相差不大. 但如将两样品装入启动器外壳后, 测量两者的恢复时间分别为 63 s 和 120 s , 相差是很大的. 测量电路参见图 2. 按图中电路通电 10 min 后, 断开电流, 用欧姆表测量电阻值, 当阻值下降到室温阻值的两倍时, 计下时间, 即为恢复时间. 仔细观察两条曲线的变化趋势, 并对比两样品的显微结构, 可以发现存在以下差异:

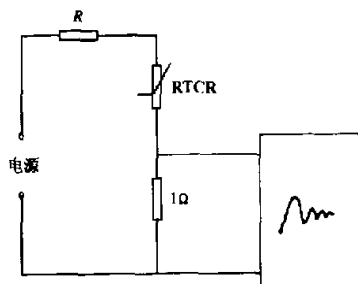


图 2 PTCR 启动器恢复时间测试示意图

(1) 从图 1 看出, 在 PTCR 的高温区 ($T > 140\text{ }^{\circ}\text{C}$), 国产样品的温度系数低于日产样品, 而且在温度高于居里温度 T_C 后在较宽的温区内, $R-T$ 曲线较缓和. 通过对启动元件通电 (额定电压

为 270 V), 测量两种启动元件的表面温度, 发现国产样品为 $156\text{ }^{\circ}\text{C}$, 而日本样品表面温度为 $144\text{ }^{\circ}\text{C}$, 这说明在工作电压下, 当电阻从高阻值跌落, 后, 国产样品必将工作在较高温区, 从图 1 又可以看出, 在较高温区段, 国产样品的温度系数又明显低于日本样品, 故其恢复特性较差.

(2) 从两个样品的显微结构来看, 两种样品的平均晶粒尺寸虽然都为 $8 \sim 10\text{ }\mu\text{m}$ ^[2], 可是日本样品颗粒均匀, 形状为球形; 而国产样品颗粒大小不一, 导致 BaTiO_3 铁电瓷居里温区的展宽, 从而引起 PTCR 材料 α_T 的降低^[3].

目前文献中不同的 TiO_2 结构对 BaTiO_3 和 PTCR 的影响有着不同的结论, Bois 和 Templeton^[4]比较了用相同工艺制备 BaTiO_3 系 PTCR 的锐钛矿和金红石, 得出反应动力和晶型结构无关的结论; Amed. Amin^[5]等人比较了具有相同纯度和相似晶粒尺寸的锐钛矿和金红石, 但发现无论是在容器中煅烧, 还是在流动空气中进行热失重分析, 它们与化学纯的 BaCO_3 反应速度基本相同, 但由两种粉料制成的陶瓷具有不同的结晶动力、微观结构和电阻率, 他把此现象归结于金红石制备 BaTiO_3 瓷体晶粒的长大, 但在实验中并没有发现 1# 样品晶粒尺寸的明显增加.

4 结论

(1) TiO_2 的晶型对 PTCR 样品的温度系数及冰箱启动元件的恢复时间有影响, 由金红石制备的启动元件恢复时间较短, 本人认为金红石结构的 TiO_2 有利于 PTCR 样品 α_T 的提高.

(2) 微观结构均匀性也直接影响到启动元件的恢复特性. 结构起伏小, 晶粒均匀的 PTCR 样品的温度系数较高, 恢复时间较短.

参考文献:

- [1] 周东祥, 龚树萍. PTC 材料及应用[M]. 武汉: 华中理工大学出版社, 1989.
- [2] 卢红霞. 两种晶型的粉体对 PTC 启动元件恢复特性的影响[J]. 现代技术陶瓷, 1996(4): 18-21.
- [3] 李标荣, 莫以豪, 王筱珍. 无机介电材料[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1986.
- [4] TEMPLETON L. K., PASK J. K. Formation of BaTiO_3 from BaCO_3 and TiO_2 in air and in CO_2 [J]. J Am Ceram Soc, 1959, 42(5): 212-216.
- [5] ABEND Anin, MARIENE A. Reaction of anatase and rutile with barium carbonate [J]. J Am Ceram Soc, 1983, 66(10): 733.

(下转 53 页)

参考文献:

- [1] GBJ 10-89, 建筑抗震设计规范[S].
- [2] 包世华, 方鄂华. 高层建筑结构设计[M]. 北京: 清华大学出版社, 1985.
- [3] GBJ 3-88, 砌体结构设计规范[S].
- [4] 粟一凡. 材料力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [5] 刘立新, 向 忠, 王 普. GRC 加固水砖墙体受剪性能的研究[J]. 郑州工业大学学报, 1999, 20(1): 6-11.

Discussion on Anti-earthquake Design About Multi-storey Masonry Building with R.C. Shear Wall

WEI Xing¹, GAO Feng², LIU Li-xin¹, LIANG Yuan-en¹

(1. College of Civil & Building Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Zhengzhou Quality Supervision Station of Building Project, Zhengzhou 450000, China)

Abstract: A new structure system—setting up some R.C. shear walls along the height of the multi-storey building is proposed. The shear walls can enhance the building's lateral resistant strength and ductility and broaden the application scope of masonry building in seismic region. Through the theory analyzed, some design suggestions are provided. The result of the design instant demonstrates that the masonry building with R.C. shear walls has better anti-earthquake behavior and anti-deformation capability.

Key words: horizontal earthquake load; horizontal earthquake shear; multiple-storey masonry building; reinforced concrete shear wall

(上接 46 页)

The Influences of Different Crystalline Structure TiO₂ Powders on PTC Starter's Resume Time

LI Hong-xia¹, ZHANG Rui¹, ZHENG Ying-zi¹, XIE Zhi-qiang², LU Su-xia²

(1. Department of Material Science and Engineering, Zhengzhou University of Technology, Zhengzhou 450002, China; 2. Henan STAR Electronic Instrument Co. Ltd., Zhengzhou 450001, China)

Abstract: PTC Resistor is one kind of the new electronic devices. This paper discusses the difference of starter's resume time when PTC elements are used as refrigerator compressing starters. Japanese rutile and internal anatase are combined with the same BaCO₃ in laboratory, and sintered at the same temperature. After analysing the PTC elements' resistivity-temperature characteristic, we find that the α_T in high temperature of internal PTC elements is lower than that of Japanese, the conclusion that the PTC starters' resume time has relationship with the raw material TiO₂'s crystalline is reached. It shows that the crystalline structure of TiO₂ powders has influences on the temperature coefficient of resistance of BaTiO₃-based PTCR materials.

Key words: TiO₂; PTC; crystalline; resume time; temperature coefficient