

BaTiO₃焼結体の組織及び比抵抗に及ぼす焼結条件の影響

鎌田 公一*、小林 勲**

BaTiO₃焼結体の焼結条件による組織及び比抵抗への影響について検討した。その結果、焼結密度はいずれの焼結温度及び保持時間でも差はなく、約5.2g/cm³であった。一方、温度の上昇とともに結晶粒は成長し1400℃のとき約20μmになった。PTC特性はいずれの条件でも確認され、焼結温度が高く保持時間が長いほど、比抵抗は低くなった。このことから、焼結条件により結晶粒径を調整することで比抵抗を調整できることがわかった。

キーワード：BaTiO₃、焼結密度、マイクロ組織、比抵抗、PTC

Effect of Sintering Conditions of Sintered BaTiO₃ on Microstructure and Resistivity

KAMADA Koichi, KOBAYASHI Isao

The relationship between the microstructure and the resistivity of sintered BaTiO₃ and the sintering conditions was studied. As a result, the sintered density didn't depend on sintering temperature and holding time, and showed approximately 5.2g/cm³ constant. On the other hand, the grain size of sintered BaTiO₃ increases with increased sintering temperature, the grain grew up to approximately 20 μm at 1400 °C. PTC effect was observed with all sintering conditions, and the resistivity decreased with increased sintering temperature and holding time. These results means that the resistivity depend on the grain size of sintered BaTiO₃.

key words : BaTiO₃, sintered density, microstructure, resistivity, PTC

1 緒 言

チタン酸バリウム (BaTiO₃) は、希土類やNbなどの3価や5価の元素を微量添加することで半導体化し、キュリー点以上で急激に比抵抗が増加する正の温度係数 (PTC) 特性を有する。この特性を利用したものがPTCサーミスタであり、その用途は温度補償素子、温度センサー、定温発熱体や消磁素子等がある。近年、PTCサーミス材料へのニーズとして、1) 室温抵抗の低抵抗化、2) 抵抗温度係数の増大、3) 耐電圧の増加、4) キュリー点の広域化、5) 特性の安定化等があげられている¹⁾。一方で、PTC特性は焼結温度をはじめとする製造条件や添加物により大きく依存するといわれている。

本実験では PTC 素子としての BaTiO₃ の基本的な製造条件把握のため、仮焼条件、焼結条件を変化させ、そ

の組織と電気特性に及ぼす影響について検討した。

2 実験方法

本実験のフローチャートを図1に示す。BaCO₃ (純度 99.9%、粒径 1 μm 以下) と TiO₂ (純度 99.9%、粒径 1 μm 以下、ルチル型) を Ba/Ti 比が 0.99 になるように配合し、ドナーとして Y₂O₃ (純度 99.9%、粒径 1 μm 以下) を 0.2mol%、焼結助剤として SiO₂ (非晶質、特級試薬) を 2mol% 添加した。混合は不純物混入による汚染を防ぐためプラスチック製のポットと鉄芯入りナイロンボールを用い、エタノールを分散媒として 8hr ボールミルした。エタノールを蒸発させ、その一部は熱分析装置を用い、大気中での熱重量及び示差熱分析 (TG-DTA) を行い、その他も大気中 900 ~ 1100 °C

* 金属材料部

** (株) ミクニ アデック

で2hr 仮焼した。成形は金型を用い、圧力 80MPa で直径 10.9mm × 厚さ 3.6mm の形状に圧縮成形した。焼結は大気中、焼結温度 1350 ~ 1450 °C の3条件で保持時間は 1hr 及び 2hr で行った。昇温及び冷却速度は 500°C/hr とした。得られた試料について焼結密度の測定、SEM による組織観察、EPMA による元素分析及び X 線回折 (XRD) による相の同定を行った。焼結体の比抵抗温度特性については直流二端子法を用い、オイルバスにより室温から約 200 °C まで昇温することにより測定した。

3 実験結果

3-1 仮焼条件の検討

図2に混合粉の TG-DTA 曲線を示す。重量変化は 900 °C 付近から急激な減少傾向を示し、その傾向は 1050 °C 付近まで続く。1200 °C で約 15% の重量減となった。また、示差熱分析の結果も重量変化の開始及び終了に対応する吸熱及び発熱ピークが認められた。吸熱ピークは BaCO₃ の斜方晶から六方晶への結晶構造変化によるものと思われ、TiO₂ との固相反応による BaTiO₃ 生成が開始し、重量変化として表れたと考える。そこで、重量変化の直前から終了までの温度範囲、つまり 900 °C、1000 °C 及び 1100 °C でそれぞれ仮焼した仮焼粉の XRD 結果を図3に示す。仮焼温度 900 °C ではまだ原料粉末のピークのみであるが、温度上昇に伴い BaTiO₃ のピークが認められ、1100 °C では、ほぼ BaTiO₃ 単相になることがわかる。この結果から、仮焼条件は 1100 °C - 2hr 保持一定とし以下の実験を行った。

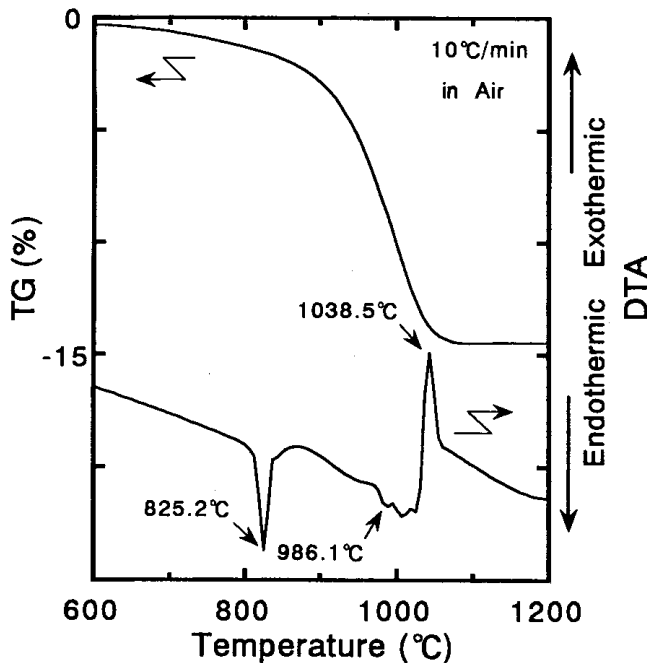


図2 混合粉のTG-DTA曲線

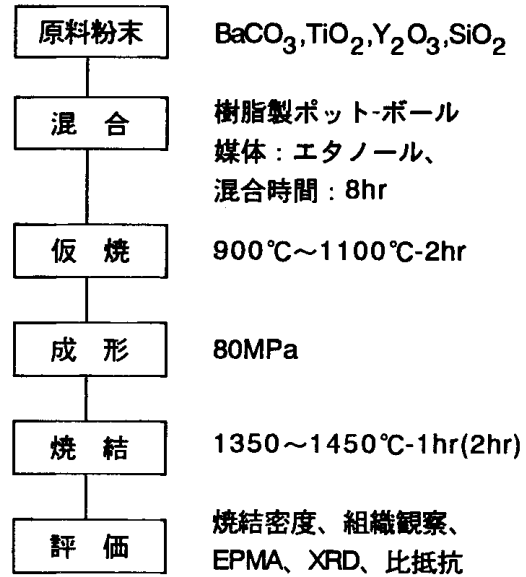


図1 本実験のフローチャート

3-2 焼結条件の焼結組織に及ぼす影響

図4に焼結温度と焼結密度の関係を示す。密度に対する焼結温度の影響は見られず、いずれの温度においても密度は約 5.2g/cm³ となる。また、焼結温度 1400 °C において保持時間を 2hr としても密度上昇は認められない。

図5に各温度で焼結加工した焼結体表面の SEM 像を示す。温度上昇とともに結晶粒は成長し、特に (a) では約 2 μm の微細結晶粒が (b) では 20 μm 程度に著しく粗大化する。さらに高温の (c) では顕著ではないもののさらに粒成長するとともに、マトリックスの BaTiO₃

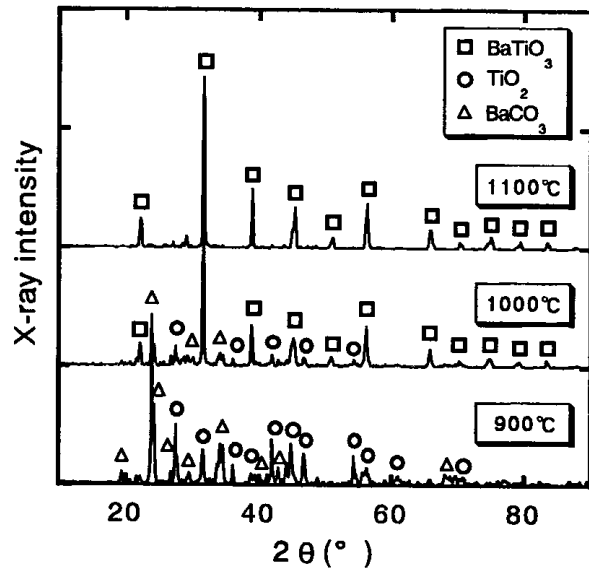


図3 仮焼粉のXRDパターン

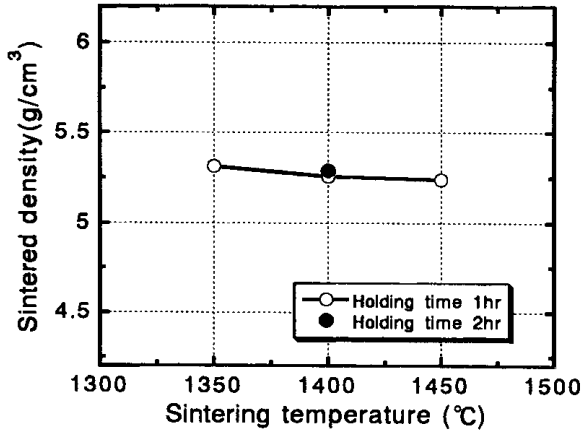


図4 焼結温度と焼結密度の関係

結晶粒界に沿って結晶粒を覆うように新たな相が認められる。図6はその部分を EPMA を用い、面分析した結果である。新たな相には焼結助剤として添加した SiO₂ による Si の濃化が認められる。さらに、焼結体内部の組織を検討するため、図5における各試料を研磨した組成像を図7に示す。焼結体表面と同様の結晶粒径及び成長過程となっており、(b)は大小の結晶粒が混在する組織となっている。また図中の白色部分は BaTiO₃マトリックスであり、粒界にはマトリックスとは異なる組成と考えられる2種類の相が認められる。EPMA による定量分析及び XRD 結果から図中 (ア) の相は Ba₂TiSi₂O₈

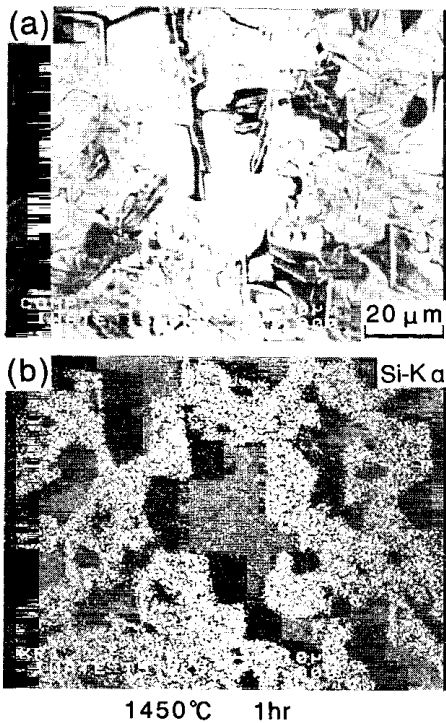


図6 焼結体表面の面分析結果

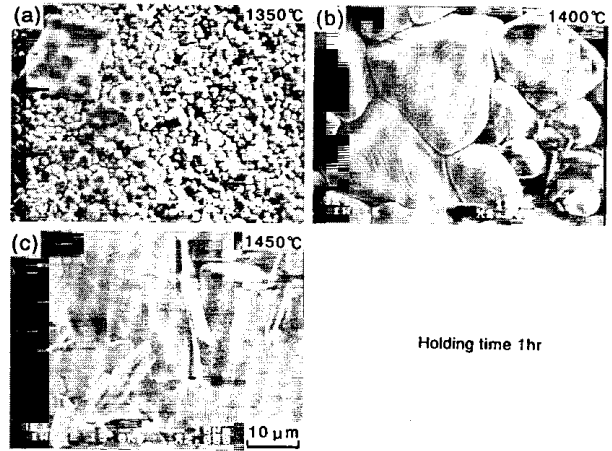


図5 焼結体表面のSEM像

と思われる。(イ)の相は同定までは至らなかったものの、TiリッチのBa酸化物と推測される。また BaTiO₃ 粒内への Si の拡散は認められなかった。

3-3 焼結条件の電気特性への影響

図8に焼結温度の変化と比抵抗温度特性の関係を示す。いずれの条件で得られた焼結体とも、キュリー一点付近で比抵抗が急激に上昇し、PTC特性が確認された。また、焼結温度が高いほどキュリー一点以下の比抵抗が低くなった。図9は焼結温度 1400°C で保持時間を変化させたときの比抵抗への影響を示したものであるが、保持時間 1hr に比べ 2hr のものは、キュリー一点以上の比抵抗の立ち上がりが緩やかとなり、全体に比抵抗は低く推移する。BaTiO₃焼結体の電気特性はその結晶粒径や焼結時の保持時間に大きく影響を受けることが報告され^{2, 3)}、その機構はこれら文献に詳しいが、今回、図5に示すよ

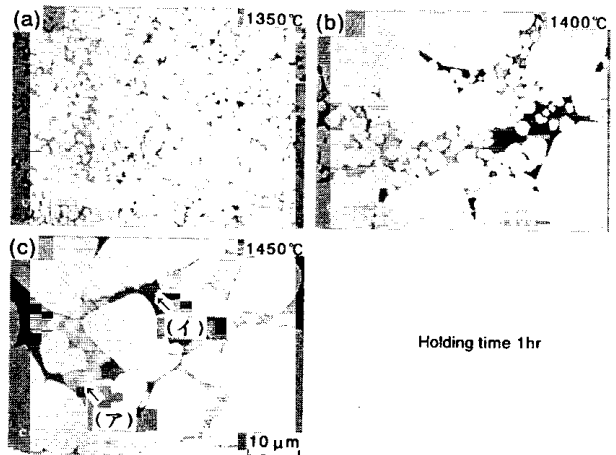


図7 焼結体内部組織の組成像

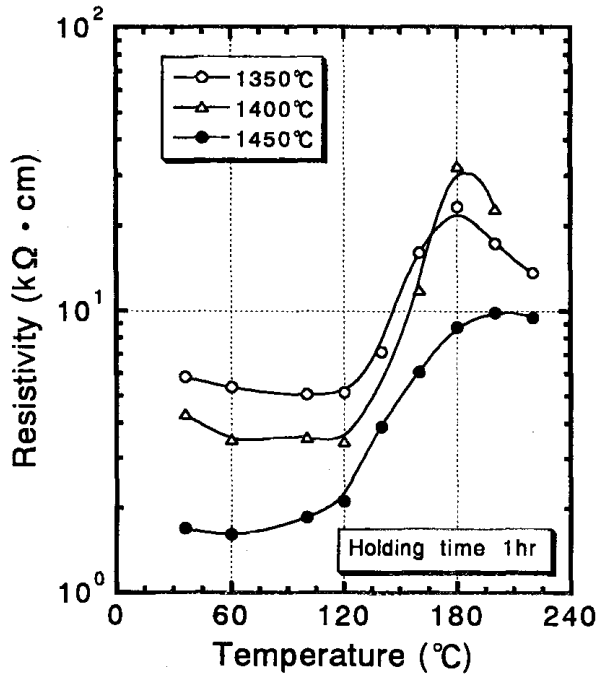


図8 焼結温度による比抵抗と温度の関係

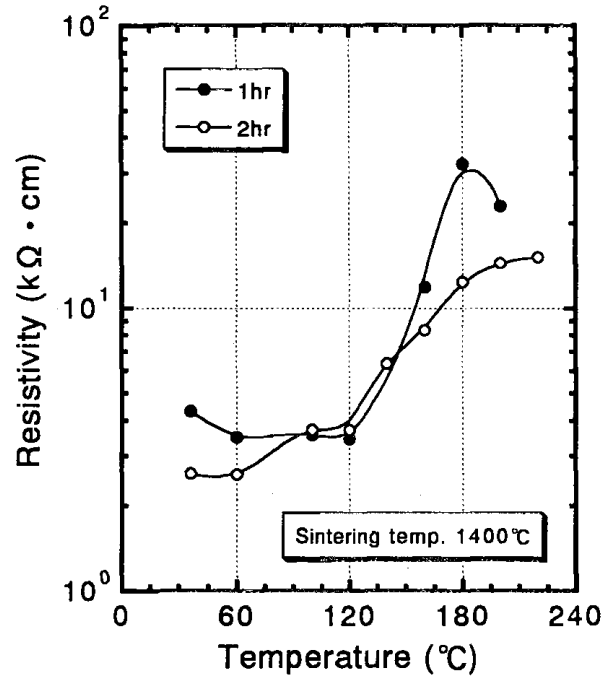


図9 保持時間による比抵抗と温度の関係

うに焼結温度の変化は粒径に顕著に表れ、また保持時間は粒径の点ではより均一化することが確認されたことから、これら平均粒径や粒径の均一性が比抵抗温度特性の変化として表れたものと考えられる。

4 結 言

BaTiO₃焼結体の組織及び電気特性に及ぼす焼結条件の影響について検討した結果は以下のとおりである。

- (1) 原料粉末は温度 1100℃、2hr 保持の仮焼条件により BaTiO₃単相となることがわかった。
- (2) 焼結密度に対する焼結温度及び保持時間の影響は認められなかった。
- (3) 焼結温度の上昇とともに結晶粒は成長し、1450℃では 20～30 μm となった。
- (4) 粒界には Ba₂TiSi₂O₈ 及び中間生成物と思われる Ba-Ti-O 化合物が認められた。

(5) 全ての焼結条件において PTC 効果が認められ、焼結温度の上昇及び保持時間の増加は比抵抗を減少させた。これは結晶粒径及びその均一性と関連があるものと考えられた。

本研究は平成7年度技術パイオニア養成事業 ORT 事業として実施したものである。

文 献

- 1) 石川一夫, 松本哲雄: エレクトロニク・セラミクス, 19,9-14(1988)
- 2) 岡野一雄, 小林 大: セラミックス論文誌, 98,941-44(1990)
- 3) 松井岳巳, 加藤 健, 大美賀 孝, 岡野一雄: セラミックス論文誌, 98,938-40(1990)