



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93120373.2

[45]授权公告日 1998年11月11日

[11] 授权公告号 CN 1040708C

[22]申请日 93.11.25 [24]颁证日 98.3.19

[21]申请号 93120373.2

[30]优先权

[32]93.9.6 [33]JP[31]221092/93

[73]专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 后藤泰司 古贺英一 畑拓兴

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 刘立平

[56]参考文献

US4,483,933 1984.11.20 H01B1/06

US5,219,811 1993.6.15 C04B35/46

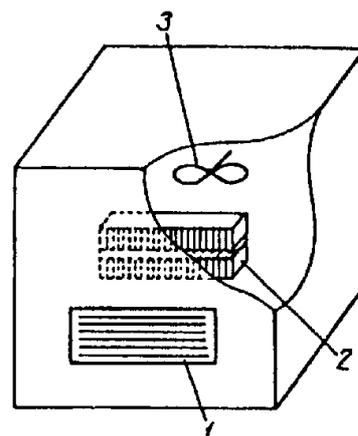
审查员 刘名华

权利要求书 3 页 说明书 12 页 附图页数 3 页

[54]发明名称 正温度系数热敏电阻及其制造方法

[57]摘要

本发明为一种用于暖风加热器的 PTC 热敏电阻的制造方法，该制造方法使所述热敏电阻在还原气氛中可防止特性劣化。本发明的热敏电阻在以 (Ba Pb Ca) TiO₃ 为主成分的 PTC 热敏电阻的起始原料中使用了 CaTiO₃，且其平均粒径小于其它原料。



权 利 要 求 书

1. 一种正温度系数热敏电阻,其特征在于,所述热敏电阻以钛酸钡、钛酸铅和钛酸钙为主成分,并含有选自氧化钇、氧化镧、氧化钆、氧化铈、氧化铈及氧化镓的至少一种三价氧化物和二氧化硅,二氧化锰、氧化铝作为副成分,由固相反应而生成。

2. 如权利要求1所述的正温度系数热敏电阻,其特征在于,所述钛酸钡为40—95摩尔%范围,所述钛酸铅4-40摩尔%范围,所述钛酸钙为1-20摩尔%的范围,

选自氧化钇、氧化镧、氧化钆、氧化铈、氧化铈及氧化镓的三价氧化物为0.1-0.4摩尔%的范围,上述二氧化硅为1.0-5.0摩尔%的范围,二氧化锰0.01-2.0摩尔%范围,氧化铝0.1-2.0摩尔%的范围。

3. 如权利要求1所述的正温度系数热敏电阻,其特征在于,在由钡、铅、钙组成的钡成分对钛成分的组成比率为1.003至1.030的范围,钡成分大于钛成分。

4.如权利要求1所述的正温度系数热敏电阻, 其特征在于, 所述电阻具有200℃—300℃范围的开关温度。

5.如权利要求1所述的正温度系数热敏电阻, 其特征在于, 在具有还原性气体的气氛中, 其常温电阻值及电阻温度系数的经时变化小。

6. 一种正温度系数热敏电阻的制造方法,所述方法为,具有包括钛酸钡、钛酸铅和钛酸钙的主成分,并含有包括选自氧化钇、氧化镧、氧化钆、氧化铈、氧化铈、氧化镓的至少一种三价氧化物以及二氧化硅,二氧化锰和氧化铝的副成分的正温度系数热敏电阻的制造方法,其特征在于,所述制造方法包括:

(a)混合如以钛化合物、钡化合物、铅化合物及钙化合物为主成分的第一种粉末原料和

包括含有至少一种选自钇、镧、钆、铈、铈、及镓的三价元素的化合物、硅化合物、锰化合物、铝化合物作为副成分的第二种粉

末原料的工序;

- (b)轻烧上述混合的混合粉末的工序;
- (c)粉碎上述轻烧的轻烧烧成物的工序;
- (d)成型上述粉碎的粉碎粉末的工序; 和
- (e)焙烧上述成型的成型物工序。

7.如权利要求 6 所述的正温度系数热敏电阻的制造方法, 其特征在于:

- 所述钛酸钡为 40 - 95 摩尔% 的范围;
- 所述钛酸铅为 4 - 40 摩尔% 的范围;
- 所述钛酸钙为 7 - 20 摩尔% 的范围;
- 所述至少一种选自上述氧化钇、氧化镧、氧化钆、氧化铈、氧化铈及氧化镱的三价氧化物为 0.1-0.4 % 的范围;
- 所述二氧化硅为 1.0-5.0 摩尔% 的范围;
- 所述二氧化锰为 0.01-2.0 摩尔% 的范围;
- 所述氧化铝为 0.1-2.0 摩尔% 的范围。

8.如权利要求 7 所述的正温度特性系数热敏电阻的制造方法, 其特征在于, 在上述工序(a)中, 所述第一种粉末原料中的钙化合物为钛酸钙。

9.如权利要求 8 所述的正温度系数热敏电阻的制造方法, 其特征在于, 在上述工序(a)中, 上述第一粉末原料中的钛酸钙的平均粒径分别小于所述第一种粉末原料中的其它粉末, 及所述第二种粉末原料中的其它粉末的平均粒径。

10.如权利要求 6 所述的正温度系数热敏电阻的制造方法, 其特征在于, 在上述工序(a)中, 作为所述主成分的第一种粉末原料的粒径在 1.3 μm 以下。

11.如权利要求 10 所述的正温度系热敏电阻的制造方法, 其特征在于, 上述(c)工序为, 将所述轻烧后的轻烧烧成物粉碎至 0.6-2.0 μm 的平均粒径。

12.如权利要求 6 所述的正温度系数热敏电阻的制造方法, 其特

征在于：在上述(a)工序中，所述钡化合物和铅化合物、钙化合物的总的钡成分的使用量，以摩尔比计，为与上述钛化合物的钛成分相同的量；而且，

在上述(b)工序之后，对每 1 摩尔的上述第一种粉末主原料添加 0.003-0.030 摩尔的氧化钡；

然后，进行所述(c)工序。

说明书

正温度系数热敏电阻及其制造方法

本发明涉及一种在特定的温度下其电阻值急剧增大的正温度系数热敏电阻及其制造方法，特别是，涉及一种在还原性气氛下使用时也很少发生性能劣化的、高可靠性的正温度系数热敏电阻。

对钛酸钡添加微量的 Y, La, Ce 等的稀土类元素或 Nb, Ta 等的过渡金属，即可导致半导体化，在其居里点附近的温度表显示出正电阻温度系数(Positive Temperature Coefficient: PTC 特性)。这点已早为人们所知，利用其 PTC 特性，可广泛将其用于过电流保护元件、温控元件、电动机起动用元件、加热器用等各种各样用途。另外，为适应这些用途的扩大，期望多样的电气性能。特别是在用于如图 1 所示的暖风加热器的加热器元件上，要求通常所谓的开关温度(スイッチング温度)的发热开始温度足够高，由将钛酸钡的一部分钡以铅置换的钛酸钡铅系列材料所要求的开关温度通常使用 200~300℃。在图 1 的暖风加热器 1 中，其结构为，从其后方的送风扇 3 发出的风送至发热后达一定温度的正温度系数热敏电阻 2，被加热后，从前方的暖风送风口 1 吹出。

作为这种正温度系数热敏电阻的制造方法，使用球磨和分散磨混合配合的原料，以滤压机，滚筒式干燥机等脱水、干燥后，轻烧这些混合粉末。然后，将此轻烧过的粉末用球磨机粉碎，加入粘结剂，作成泥浆状，以喷雾干燥机造粒。制成所需的形状后，一般在空气中，在 1300—1400℃ 的高温下本烧，所得烧结体上涂布电极即成最终产品。以上试样制作工序流程图示于图 2。

这种正温度系数热敏电阻的 PTC 特性在还原性气氛或中性气

氛中使用时，其电阻值常大幅降低，或其电阻温度系数显著减小，等等，发生性能劣化。其劣化状况示于图 3(关于图 3 将在后面的实施例中详述)。而且，由于汽油及机油，食用油，调味料，洗涤剂等的有机成分在粘附于元件上时易诱发还原作用，就有必要防止该类物质与元件的接触。其结果，就限制了使用正温度系数热敏电阻的产品使用范围。尤其是在上述的暖风加热器中，其使用的条件是，含上述油份的循环空气接触于 200℃ 以上的元件表面，容易发生正温度系数热敏电阻的劣化。本发明鉴于上述这些不足，其目的是在提供一种高稳定的正温度系数热敏电阻，该电阻尤其是在使用于还原性气氛下时，也很少发生性能的劣化。

在还原性气氛中发生 PTC 性能劣化的机理，一般被认为因氧缺乏而产生的自由电子产生了导电性。

因此，为了提高耐还原性能，可以考虑到导入(1)不发生缺氧(难以放出氧气)的晶体结构；(2)还原性物质等不易进入元件内部的致密的微细结构；(3)具有捕获发生的自由电子那样的接受体作用的添加物。

我们基于这样的材料设计，对其组分及制造方法方面作了刻意研究，结果，达到了本发明。

下面，说明本发明的解决本课题的方法。

本发明的组成以钛酸钡、钛酸铅和钛酸钙作为主成分，另含有至少一种选自氧化钇、氧化镧、氧化钆、氧化铈、氧化铈、氧化镱的氧化物，二氧化硅及二氧化锰。作为主成分的钙元素不是一般使用的碳酸钙，而是最好以钛酸钙的状态添加。

关于这个组成须注意的是，作为使该组成物半导体化的元素可以是通常的三价的稀土类元素或五价的过渡金属等，但为了提高耐还原性能，最好是用三价的稀土类元素。可以认为，这是因为离子半径大的钡和离子半径更小的三价的稀土类元素置换后，提高了晶

体结构的单位晶格自身的填密性(パッキング),控制了氧的放出。

另外,以钛酸钙的形式,而不是以已往的碳酸钙的形式添加钙元素,是为了去除由碳酸钙添加时,在焙烧时产生的碳酸气体导致的阻碍元件致密化的作用。所用钛酸钙原料粉末的平均粒径以使用小于其它原料平均粒径的为好。这是因为,与作为主成分钛酸钡的固溶反应容易进行,与稀土类元素同样,可提高晶体结构的单位晶格自身的密封性(パッキング)。

另一方面,在这些成分之外,再添加作为受体元素的氧化铝对耐还原性必有效果。“含有所有 Si、Mn 及 Al 的组合物,发挥了捕获上述的自由电子的受体的作用,同时,得到具有致密微细结构的热敏电阻。其结果,可以得到在存在有含有机化合物的还原性气体的气氛中,常温电阻值及电阻温度系数的经时变化很小的作用和效果的热敏电阻。

本发明人还发现,在本发明的组成中,作为主成分的钡成分(バリウムサイト)和钛成分(チタンサイト)的组成比率中,钡成分对钛成分为 1.003 ~ 1.030 的范围,形成非化学计量的组成,由此可以更加提高耐还原性。可以认为,这或是由于因生成了剩余的钡和作为烧结促进剂添加的二氧化硅的化合物,粒子成长受到抑制的结果,使元件达到致密;或是由于按非化学计量法生成的阳离子欠缺作为受体起作用的结果。另外,为使钡成分过剩,可在其制造工序中,在最初的配方时,将钡成分与钛成分的组成比率错开为 1.003 ~ 1.030 : 1 或以组成比 1 : 1 轻烧后,将氧化钡对主成分的 1 摩尔,添加 0.003 ~ 0.030 摩尔也有提高耐还原性的效果。

另一方面,作为用于制造具有耐还原性能的正温度系数热敏电阻的方法,我们将本发明的内容揭示于下。

控制混合时的粉体的平均粒径在 $1.3 \mu\text{m}$ 之下,而在轻烧后,粉碎时的平均粒径在 $0.6\text{-}2.0 \mu\text{m}$ 的范围,就可制得具优异耐还原性的正温度系数热敏电阻。

控制混合时的粉体的平均粒径在 $1.3 \mu\text{m}$ 之下,可以提高轻烧时

的反应性,提高元件的致密程度,再由控制轻烧后粉碎时的粉体的平均粒径在 $0.6 \sim 2.0 \mu m$ 范围,使焙烧后元件晶体粒径均一,晶粒微细。由于按该制造方法可以防止还原性物质浸入正温度系数热敏电阻元件内部,就可达到耐还原性能的提高。

发现 PCT 特性的机理,起因于具有势能阻挡层的晶界,这一点早由 Heywang 指出。

在居里点以上的温度时,阻挡层随温度的上升而呈指数函数的增加,其晶界阻值如下式表示:

$$\rho = \rho_0 e^{\phi / KT} \quad (1)$$

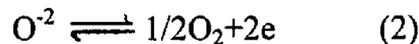
其中, ρ_0 , K : 常数

ϕ : 势能阻挡层(壁垒)高度

T : 绝对温度

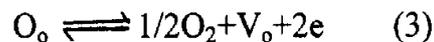
另外,吸附于晶粒表面的氧对该阻挡层的形成也有关。

因此,可以认为,PTC 特性的劣化是由该晶界部分上的势能阻挡层的降低引起,例如,油等还原性物质由存在于元件表面的气孔浸入,夺去晶界部分上的氧,由此减小晶界阻抗,其结果,PTC 特性劣化。其还原反应如下式所示。



(O_2 : 吸附氧, e : 传导电子)

还原状态进一步进行,晶格上的氧也可认为被剥夺。其反应如下式所示。



(O_o : 晶格上的氧, V_o : 氧空穴)

从而,本发明提高了耐还原性能的理由,可认为是在于由元件致密化引起的上式(2)的反应被抑止,又,由晶格自身的填密性提高所引起的(3)式的反应被抑止的效果。

由使用本发明的正温度系数热敏电阻,即使在还原性气氛和中性气氛中使用,也无大大降低电阻值,或显著减小电阻温度系数等的特性劣化现象发生,因而,其使用范围不受限制,其用途涉及许多方



面。另外,为保护元件不受还原性气氛侵害,已有人从结构设计上作多种努力,如,或是设计保护盒等的罩子,或是作成封闭结构等等;但是,如使用本发明的元件,则这些结构上的设计即可免去。这样,就可能减少工时及降低成本。再者,由于不会发生性能劣化,从安全方面来说,也不会发生热失控,甚至发生火灾等这样的事,从而,可以提供高可靠性的元件。

下面,根据实施例说明本发明。

实施例 1

表 1、表 2 中显示了 24 种本发明的实施例及比较例的制造条件。

以碳酸钡(BaCO_3),氧化钛(TiO_2),氧化铅(PbO),以及钛酸钙(CaTiO_3)为主成分,将选自氧化钇(Y_2O_3),氧化镧(La_2O_3),氧化钐(Sm_2O_3),氧化镝(Dy_2O_3),氧化铈(Ce_2O_3)及氧化镓(Ga_2O_3)的至少一种氧化物和二氧化硅(SiO_2),二氧化锰(MnO_2)以及氧化铝(Al_2O_3)等各种原料按表 1、表 2 的组成称量,在球磨机中作湿式混合。接着,将此混合物干燥后(以下,该混合物为混合粉),在 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 下轻烧 2 小时。然后,在球磨机中,湿式粉碎该轻烧粉末。干燥该粉碎物(以下,该粉碎物称作粉碎粉),然后,加入 50% 的聚乙烯醇作为粘结剂造粒,在 800kg/cm^2 的压力成型。在空气中,约 $1350\text{ }^\circ\text{C}$ 下焙烧该成型物 1 小时,得到直径 20mm,厚 2.0mm 的圆盘状正温度系数热敏电阻元件。再对该烧结体镀镍之后,涂以银漆,烧结为电极。有关原料中的钛酸钙,如同表 1,表 2 右起第二栏所列,其粒径对混合粉的平均粒径而变化。从上述制造工序可见,本实施例的正温度系数热敏电阻由固相反应而生成。

下面,测定如此所得的试样的各电学性能。

根据电阻温度特性曲线在评价其常温电阻值(R_{25}),电阻温度系数(α),电阻值变化幅度之后,再在氮气中 100 小时、追加 100V 的电压,测定 R_{25} , α , ψ 以评价耐还原性能。

其结果示于表 3、表 4。

表 1

试样 编号	主成分(mol%)			副成分(mol%)					混合粉 平均粒径	CT 粒径	适用
	BT	PT	CT	Y、La Ce 等	Mn	Al	Si				
1	39	31	30	Y	0.2	0.1	0	2.0	1.1	0.9	比较例
2	96	3	1	Y	0.2	0.1	0	2.0	1.1	0.9	比较例
3	50	45	5	Y	0.2	0.1	0	2.0	1.0	0.9	比较例
4	80	20	0	Y	0.2	0.1	1.0	2.0	0.9	—	比较例
5	49	20	31	Y	0.2	0.1	1.0	2.0	1.2	0.8	比较例
6	70	20	10	Y	0.2	0.1	0	2.0	1.2	1.4	比较例
7	70	20	10	Y	0.08	0.1	1.0	2.0	1.1	0.9	比较例
8	70	20	10	Y	0.45	0.1	1.0	2.0	1.1	0.9	比较例
9	70	20	10	Y	0.2	0	1.0	2.0	1.0	0.8	比较例
10	70	20	10	Y	0.2	0.17	1.0	2.0	1.0	0.8	比较例
11	70	20	10	Y	0.2	0.1	0.1	2.0	1.1	0.8	本发明
12	70	20	10	Y	0.2	0.1	2.2	2.0	1.2	0.8	比较例
13	70	20	10	Y	0.2	0.1	1.0	0	1.1	0.9	比较例
14	70	20	10	Y	0.2	0.1	1.0	5.5	1.2	0.9	比较例

表 2

试样 编号	主成分(mol%)			副成分(mol%)					混合粉 平均粒径	CT 粒径	适用
	BT	PT	CT	Y, La Ce 等	Mn	Al	Si				
15	70	20	10	Y	0.2	0.1	1.0	2.0	1.2	0.9	本发明
16	70	20	10	Ce	0.1	0.1	1.0	2.0	1.2	0.9	本发明
17	60	25	15	Ga	0.35	0.01	1.0	2.0	1.2	0.9	本发明
18	60	25	15	La	0.2	0.1	1.0	2.0	1.1	0.8	本发明
19	60	25	15	Dy	0.2	0.1	1.0	2.0	1.2	0.9	本发明
20	40	40	20	Sm	0.2	0.08	1.5	3.0	1.2	1.0	本发明
21	40	40	20	Sm	0.3	0.12	0.5	2.4	1.3	1.5	比较例
22	80	15	(5)	Y	0.35	0.1	1.5	3.0	0.8	1.5	比较例
23	80	15	5	Y	0.38	0.15	2.0	5.0	1.2	0.9	本发明
24	95	4	1	Y	0.40	0.15	2.0	5.0	1.3	0.8	本发明

表 1、表 2: BT, PT, CT 各表示 $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $CaTiO_3$ 之简称。

表 1、表 2: 主成分的配方如说明书中所记载, 不一定以钛酸盐的状态进行。

表 1、表 2: 上表中的 mol% 以主成分总量为 100mol% 计, 如以整个组成为总量计则在 100mol% 以上。

表 3

试样 编号	通电前的特性			通电后的特性			适用
	$R_{35}(\Omega)$	$\alpha(\%/^{\circ}\text{C})$	φ	$R_{25}(\Omega)$	α	φ	
1	629	10	4.8	201	3	1.1	比较例
2	248	13	5.8	37	6	2.2	比较例
3	2723	16	2.3	625	3	0.8	比较例
4	153	11	6.3	25	3	1.8	比较例
5	2587	15	4.6	2329	5	2.0	比较例
6	1821	10	3.8	1531	4	2.0	比较例
7	1288	14	5.5	307	5	1.9	比较例
8	1588	11	4.4	1480	4	1.6	比较例
9	325	7	4.0	101	2	1.7	比较例
10	3521	9	4.4	823	4	1.6	比较例
11	383	15	5.8	352	14	5.0	本发明
12	687	7	4.8	129	4	1.7	比较例
13	3335	6	3.5	1020	3	1.4	比较例
14	1587	10	4.1	225	4	1.6	比较例

表 4

试样 编号	通电前的特性			通电后的特性			用
	$R_{35}(\Omega)$	$\alpha(\%/^{\circ}\text{C})$	φ	$R_{25}(\Omega)$	α	φ	
15	400	16	5.8	396	16	5.7	本发明
16	580	17	6.0	571	17	5.8	本发明
17	882	12	4.0	880	12	4.0	本发明
18	487	17	5.9	486	17	5.9	本发明
19	775	18	6.2	772	17	6.2	本发明
20	827	17	6.0	825	17	6.0	本发明
21	859	17	6.3	245	7	3.0	比较例

22	628	16	5.9	192	8	3.1	比较例
23	391	16	6.5	385	16	6.4	本发明
24	803	17	6.3	780	16	6.0	本发明

这里，所谓电阻值变化幅度为以最小电阻值除最大电阻值所得数值的常用对数值，以下式表示。

电阻值变化幅度 $\psi = \text{Log}_{10}(\text{最大电阻值}/\text{最小电阻值})$ 。

上述电阻温度特性曲线示于图 3。即， α 和 ψ 的数值越大越好，而且，通电后变化少的，其性能优良。

表 1，表 2 的 1—5，7—14 号试样表示了在本发明范围之外组份的试样，其余试样组成皆在本发明范围内。又，第 6 及 21 号试样虽在本发明组份范围内，但其钛酸钙的粒径大于混合粉的粒径。至于第 22 号试样，则使用了碳酸钙(CaCO_3)以取代钛酸钙。

比较表 3、表 4 的特性值，可以显见，有关组成在本发明范围内的 15—20 号试样，未见有性能的劣化，其电阻值变化幅度也几乎不变。另外，即使其组份在本发明的范围内，如同第 6 及 21，22 号试样，其钛酸钙的粒径或大于混合粉的粒径，或使用碳酸钙取代钛酸钙的场合，发生电阻温度系数的劣化和电阻值变化幅度的减少，不能提高耐还原性能。

另外，由于居里点的移动，也可在本发明的组份中添加 Sr，也可在轻烧后添加钛酸钙。

实施例 2

作为第二个实施例，在表 5 中就 11 个种类的试样的实施例和比较例作了显示。试样 1—6 号使用了与实施例 1 同样的原料，并按 $(\text{Ba}_{0.7}\text{Pb}_{0.2}\text{Ca}_{0.1})_x \text{TiyO}_3 + 0.002 \text{Y}_2\text{O}_3 + 0.02\text{SiO}_2 + 0.001 \text{MnO}_2$ 的组成称取各原料。该组成中 X，Y，按表 5 中的比率作了调整。其次，如同实施例 1 制作试样，评价其电学性能及耐还原性能。其结果示

于表 5 右栏。又，在 $X/Y=1.000$ 的组成中，轻烧后添加 BaO，同样焙烧的试样也示于表 5 的 7—11 号试样。

表 5

试样 编号	X/Y 比	BaO (mol)	通电前的特性		通电后的特性		适用
			$R_{25}(\Omega)$	φ	$R_{25}(\Omega)$	φ	
1	0.990	—	23.7	5.4	10.6	2.3	比较例
2	1.000	—	56.3	6.0	24.1	2.1	比较例
3	1.003	—	107	5.7	102	5.6	本发明
4	1.010	—	201	5.6	185	5.3	本发明
5	1.030	—	487	5.8	471	5.6	本发明
6	1.035	—	1028	5.3	425	2.8	比较例
7	1.000	0.001	73.8	5.9	30.4	2.2	比较例
8	1.000	0.003	182	5.7	169	5.5	本发明
9	1.000	0.01	334	5.6	309	5.4	本发明
10	1.000	0.03	987	5.5	954	5.3	本发明
11	1.000	0.035	1125	5.3	629	3.0	比较例

从上述结果可以明白，当钡成分(X)和钛成分(Y)之比 X/Y 在 1.003—1.030 的范围内时，即使施以还原气氛下的处理，PTC 特性也不发生劣化，具有优异的耐还原性能。再有，在轻烧后对 $X/Y=1.000$ ，添加过剩的 0.003—0.03 摩尔的 BaO，也同样可见到耐还原性能的提高。当然，也可以是不过多地添加钡成分，而是通过减少钛成分，即，去除 0.003—0.03 摩尔的 TiO_2 ，使 $X/Y=1.003-1.03$ 。

实施例 3

有关粉体粒径所作实施例示于表 6。

使用与实施例 1 同样的原料，按 $(Ba_{0.7} Pb_{0.2} Ca_{0.1})TiO_2-$

0.002Y₂O₃+0.02SiO₂+0.001MnO₂ 的组成称取各原料，在球磨机中作湿式混合，使混合粉的粒径如表 6 所示大小。轻烧后，再以球磨机作湿式混合，使其粉碎粒径成如表 6 所示。有关其后的试样制作工序及评价，如同实施例 1 一样进行。再进行由水银压入法所得气孔率的测量，评价其致密度以作为烧结体的评价。其结果示于表 6。

表 6

试样 编号	混合粉 粒径(μm)	粉碎粉 粒径(μm)	气孔率 (%)	通电前的特性		通电后的特性		用
				R ₂₅ (Ω)	φ	R ₂₅ (Ω)	φ	
1	0.3	0.4	14.2	78.0	6.8	23.0	2.1	比较例
2	0.4	2.3	12.5	90.2	6.0	35.0	2.0	比较例
3	0.6	0.6	3.2	450	5.8	438	5.7	本发明
4	1.0	1.0	3.3	499	5.7	485	5.6	本发明
5	1.3	1.5	6.2	423	6.3	409	6.0	本发明
6	1.0	2.0	5.4	386	5.4	377	5.3	本发明
7	1.5	0.4	18.0	1018	5.5	385	2.8	比较例
8	1.5	2.2	12.0	119	7.0	23.6	2.0	比较例
9	1.5	1.5	16.3	121	6.5	24.0	1.8	比较例

如表 6 所示可明白，混合粉及粉碎粉的粒径在本发明的范围之外的 1,2 及 7—9 号试样上未见有耐还原性能的提高，而在本发明范围内的 3—6 号试样，其元件致密化程度得到提高，耐还原性能也得到提高。

如上所详述的，由使用本发明，可以得到即使在还原性气氛或中性气氛中使用也不发生特性劣化的正温度系数的热敏电阻，其工业上利用价值很大。

另外，以上主要就以一部分铅置换钛酸钡，提高 PTC 的居里点作了叙述，但为了降低居里点，如以一部分铈作置换，如实施例中

已叙述地，也可具有同样效果。

附图的简单说明

图 1 为使用了 PTC 热敏电阻的暖风加热器的部分剖切斜视图。

图 2 为 PTC 热敏电阻元件制作工序图。

图 3 为 PTC 性能图。

符号说明

1. 暖风送风口
2. PTC 热敏电阻
3. 送风风扇

说明书附图

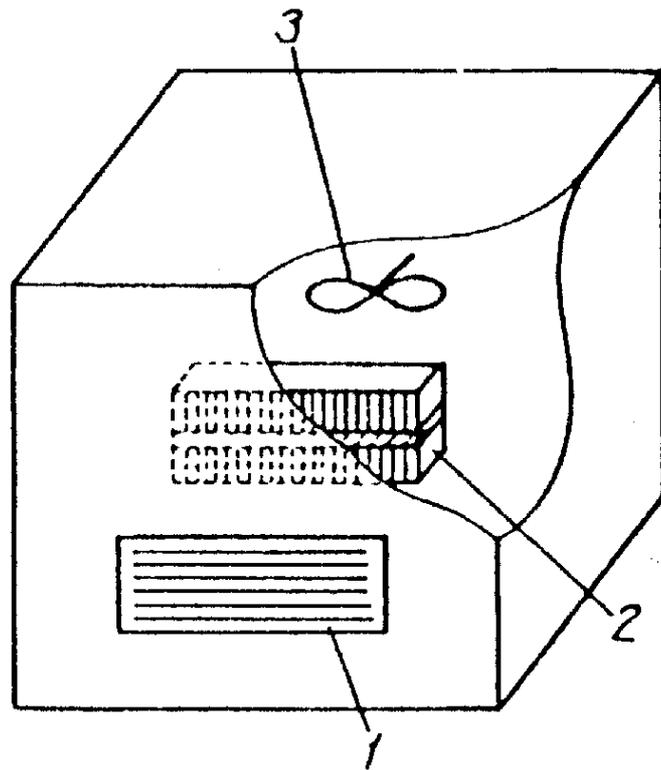


图 1

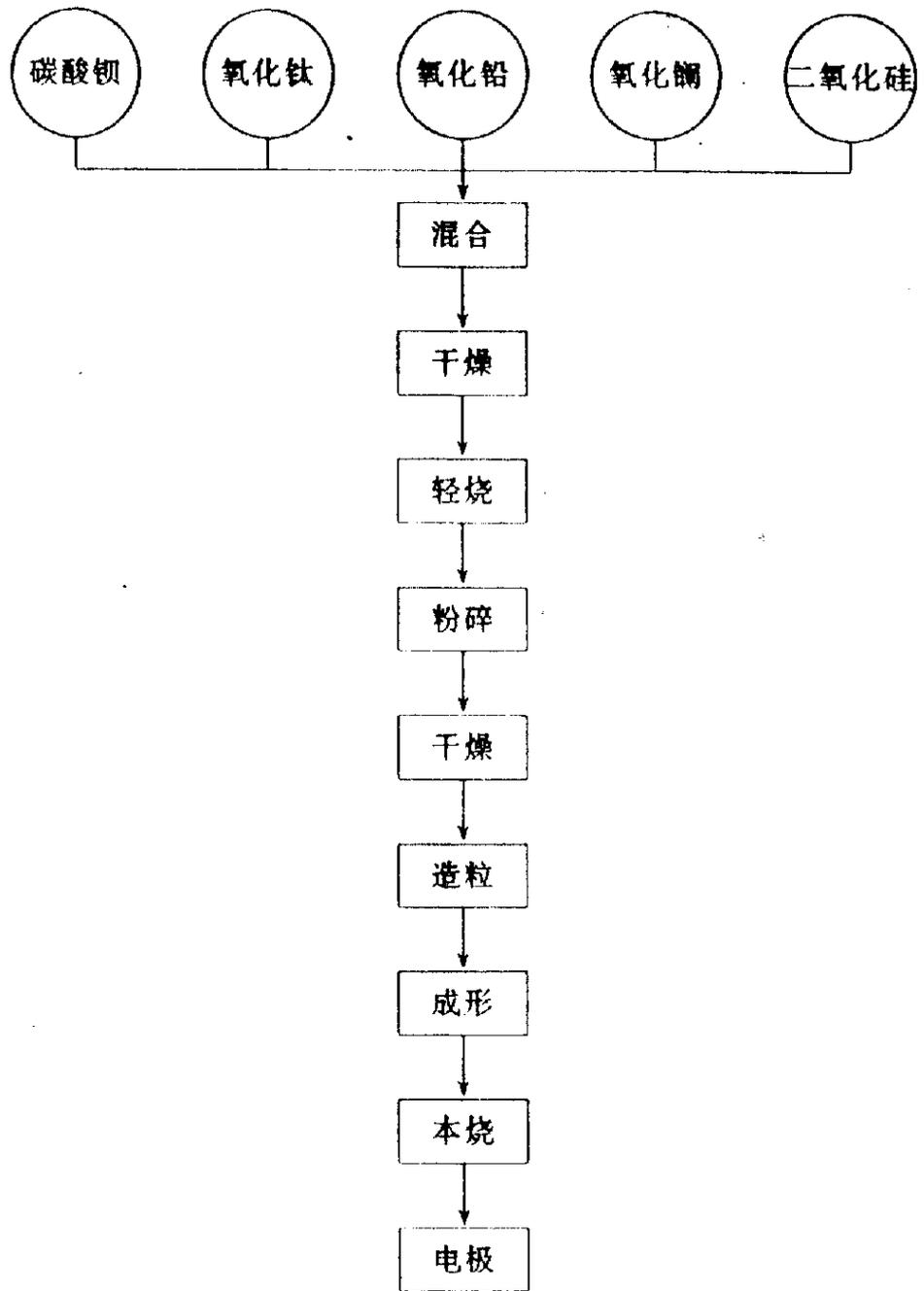


图 2

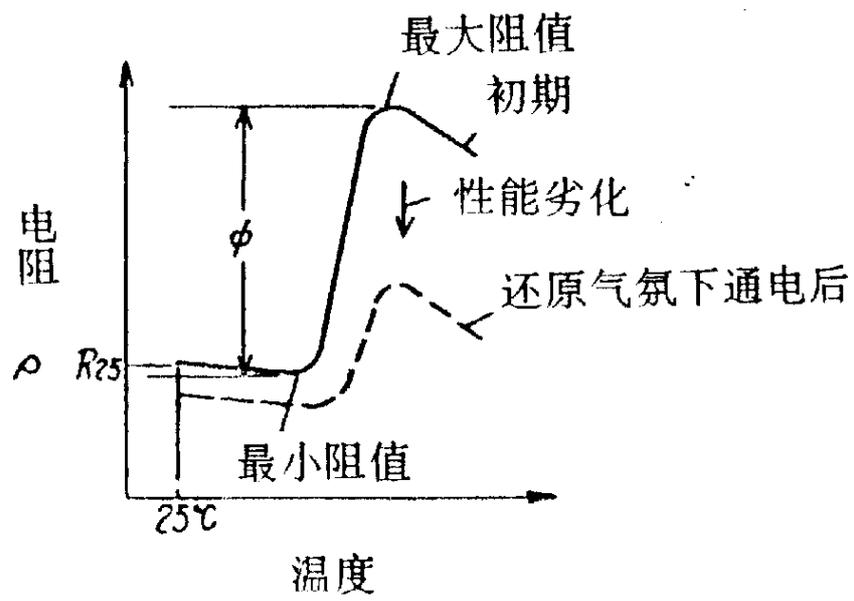


图 3