

两步法烧结氧化锌压敏陶瓷制备方法研究

姜明, 何群, 石梦阳, 许菁荣, 徐东

安徽工业大学材料科学与工程学院 马鞍山 243002

摘要: 两步烧结有利于获得小晶粒、高电位梯度的氧化锌压敏陶瓷, 但其两步的温度分别对氧化锌压敏陶瓷烧结过程的影响尚不清楚。本文采用两步法在不同温度下烧结 ZnO 压敏陶瓷, 分析不同温度对氧化锌陶瓷的微观结构与电学性能的影响。结果表明两步的温度变化对 ZnO 压敏陶瓷有不同的影响, T_2 升高会导致电位梯度、非线性系数、漏电流均增大, 而 T_1 升高时电位梯度、非线性系数减小, 漏电流增大。最佳的温度设置为 T_1 为 1150°C, T_2 为 875°C, 此时 $\alpha = 35.4$, $V_1 = 1608$ V/mm, $I_L = 3.88$ μ A。本文为高压氧化锌压敏陶瓷的性能提升提供理论基础及数据依据。

关键词: 压敏陶瓷, 氧化锌, 两步法, 电学性能, 微观结构

Study on Two-step Sintering Process of ZnO Varistor

JIANG Ming, He Qun, SHI Mengyang, XU Jingrong, XU Dong

School of Material Science and Engineering, Anhui University of Technology Ma' anshan 243002

Abstract: Two-step sintering is beneficial to obtain zinc oxide varistor ceramics with small grains and high potential gradient, but the influence of the temperature of the two steps on the sintering process of zinc oxide varistor ceramics is not clear. In this paper, a two-step method is used to sinter ZnO varistor ceramics at different temperatures to analyze the effects of different temperatures on the microstructure and electrical properties of zinc oxide ceramics. The results show that the two-step temperature change has different effects on ZnO varistor ceramics. The increase of T_2 will cause the potential gradient, nonlinear coefficient, and leakage current to increase, while the increase of T_1 will reduce the potential gradient, nonlinear coefficient and leakage, The current increases. The best temperature setting is 1150° C for T_1 and 875° C for T_2 , where $\alpha = 35.4$, $V_1 = 1608$ V/mm, and $I_L = 3.88$ μ A. This article provides a theoretical basis and data basis for the performance improvement of high-pressure zinc oxide varistor ceramics.

Key words: varistor ceramics, zinc oxide, two-step method, electrical properties, microstructure

0 引言

压敏陶瓷是一种具有良好非线性特性的功能陶瓷, 其电流会随着外加电场的增加而发生非线性变化。压敏陶瓷因其特性而作为过压保护材料广泛应用于电力系统和电子电路系统等, 起到吸收过压、抑制浪涌的作用。SiC 是最早发现和提出的压敏陶瓷^[1], 20 世纪 60 年代, Matsuoka^[2] 发现 ZnO-Bi₂O₃ 系压敏陶瓷具有优异的压敏

性能, 且 ZnO 具有原材料丰富、成本较低的优势, 因此 ZnO 压敏陶瓷成为研究和应用最广泛的一种材料。

随着我国电力产业的迅速发展, 输电电压愈来愈高, 这对高压避雷器提出更高的要求, 高性能的高压压敏陶瓷制备成为了关键^[3]。氧化锌压敏陶瓷的压敏性能来源于其晶界, 其压敏电压与晶界数量成正相关, 即降低 ZnO 晶粒大小增加晶界数量, 可提高压敏电压^[4]。目前已经出

作者简介:

姜明 (1997-), 男, 硕士生, 主要研究方向为氧化锌压敏陶瓷。

e-mail: jiangmingcz@163.com

徐东 (1973—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事氧化锌电阻片的研究工作。(通讯作者)

e-mail: frank@shu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 52072004)

现很多方法可以提高氧化锌压敏陶瓷的电位梯度,例如添加 Y_2O_3 ^[5-7], SiO_2 ^[8-10], Sb_2O_3 ^[11], Cr_2O_3 ^[12] 等掺杂剂,使用纳米级原料^[13]与掺杂剂^[14],采用闪烧工艺制备压敏陶瓷^[15]等。

两步法是一种新的烧结方法,由Chen^[16]等人在2000年率先提出,即首先将样品加热到较高的温度(T_1)以达到中间密度,随后降温并在较低的温度(T_2)保温直至其完全致密。这种方法能够在抑制晶界迁移的同时保持粒度扩散活性,以此获得低晶粒尺寸、高致密度的陶瓷。Pedro等^[17]使用纳米ZnO粉末,并结合两步烧结工艺制备掺杂的ZnO高压压敏陶瓷,得到电位梯度约为1500V/mm,非线性系数为78的压敏陶瓷,并认为两步烧结的致密化基于固体纳米颗粒在第一阶段的液相存在下的快速重排,并在第二阶段改善了ZnO晶粒的直接接触,从而抑制晶界迁移,同时保持晶界扩散活跃而致密化。徐东等^[18]采用两步法烧结 Y_2O_3 掺杂ZnO压敏陶瓷,发现由于分布在ZnO的晶界的含Y相所起到的钉扎效应,ZnO晶粒的尺寸随 Y_2O_3 掺杂量的增加而减小,电位梯度与非线性系数也随之增加,并在1.00%的 Y_2O_3 掺杂量下得到电位梯度超过1330V/mm,非线性系数为49.7的压敏陶瓷。

从工业生产的角度来说,两步法对氧化锌压敏电阻烧结过程的影响还没有探明,烧结制度也还需优化。本实验研究了不同的 T_1 、 T_2 对ZnO压敏陶瓷的微观结构及电学性能的影响,以期得到最优的两步法烧结参数。

1 实验

本实验选用分析纯化学试剂制备氧化锌压敏陶瓷,按照以下比例制备粉末:96.2%ZnO+1% Bi_2O_3 +1% Sb_2O_3 +0.8% Co_2O_3 +0.5% Cr_2O_3 +0.5%MnO₂。将制备好的样品分为三组并分别标记为A、B、C,将这些样品都以2℃/min的速率升温至各自的 T_1 ,然后以1℃/min的速率降至各自的 T_2 温度并在此温度保温10h,最后再以5℃/min的速率降至室温,如表1所示。

表1 两步法烧结的烧结温度和保温时间

Table.1 Sintering temperature and holding time of two-step sintering

样品编号	T_1 (°C)	t_1 (min)	T_2 (°C)	t_2 (h)
a	1150	300	850	10
b	1150	275	875	10
c	1200	325	875	10

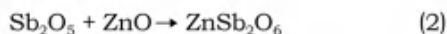
按照上述步骤进行烧结后,把样品表面磨平、超声清洗,使用阿基米德排水法测量样品致密度;在两侧被银电极后

采用压敏陶瓷直流参数仪测试样品的电学性能,使用X射线衍射仪对样品进行物相成分分析,使用扫描电子显微镜对样品断面进行微观形貌分析。

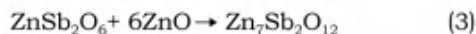
2 结果与分析

2.1 两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷的微观结构分析

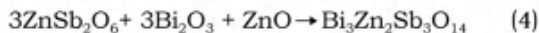
图1是三组不同烧结温度样品的XRD衍射图谱,从XRD图中可以看出,两步法烧结的ZnO压敏陶瓷的晶相包括ZnO相, Bi_2O_3 相,尖晶石相以及焦绿石相。当 T_2 (875℃)不变时,随着 T_1 由1150℃提高到1200℃时,各晶相的衍射峰强度无太大变化。而当 T_1 (1150℃)不变,随着 T_2 由850℃提高到875℃时,ZnO晶相和富Bi相衍射峰强度和所围面积基本没有变化,焦绿石相衍射峰强度略有降低,尖晶石相衍射峰强度略有增大。这说明随着 T_2 升高,尖晶石相有所增多,而焦绿石相减少,这与陶瓷烧结过程中发生的相变有关。Zn-Bi-Sb基压敏陶瓷在烧结过程中会有如下反应^[19]:



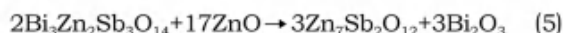
当温度高于800℃,会形成尖晶石相:



当温度在700℃~900℃,会形成焦绿石相:



而后,焦绿石相会与ZnO进一步反应而转化为尖晶石相:



根据式(5),当 T_2 由850℃提高到875℃,更多的焦绿石相转化为尖晶石相与 Bi_2O_3 相,这导致了焦绿石相衍射峰强度降低和尖晶石相衍射峰强度增大。但 Bi_2O_3 相衍射峰强度无明显升高,这可能是由于 Bi_2O_3 在高温下易挥发^[20],随着 T_2 升高, Bi_2O_3 的挥发也增加了。

图2为所有两步法烧结ZnO压敏陶瓷的SEM图像。可以看出两步法烧结制备试样在不同的烧结温度下比较致密,可以看到明显的气孔。图2(a)为 T_1/T_2 为1150℃/850℃温度下烧结样品的SEM图,最大晶粒尺寸达到12.88μm,最小晶粒尺寸为0.59μm。图2(b)为 T_1/T_2 为1150℃/875℃温度下烧结样品的SEM图。大晶粒尺寸可以达到11.42μm,小晶粒尺寸可以达到0.40μm。通过对a和b两图进行粒径分析,发现当 T_1 (1150℃)温度不变, T_2 温度由850℃提高到875℃时,压敏陶瓷的晶粒粒径有所减小,气孔明显减少,致密化程度更高。

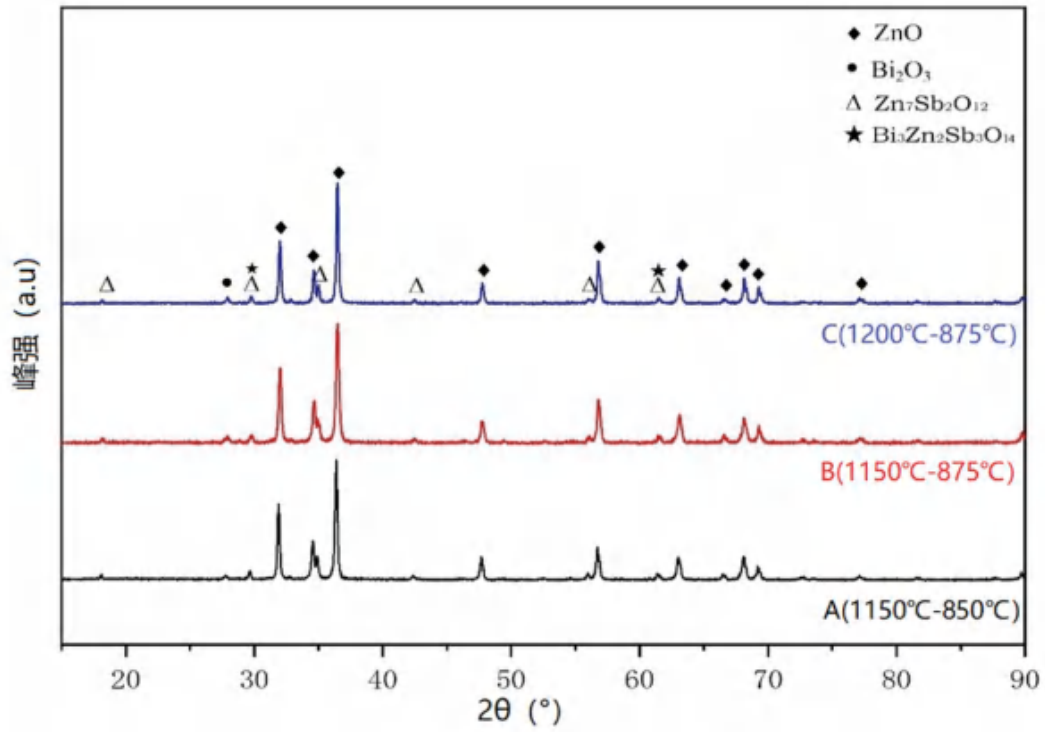


图1 两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 图样
Figure.1 XRD patterns of ZnO varistor ceramics sintered by two-step method

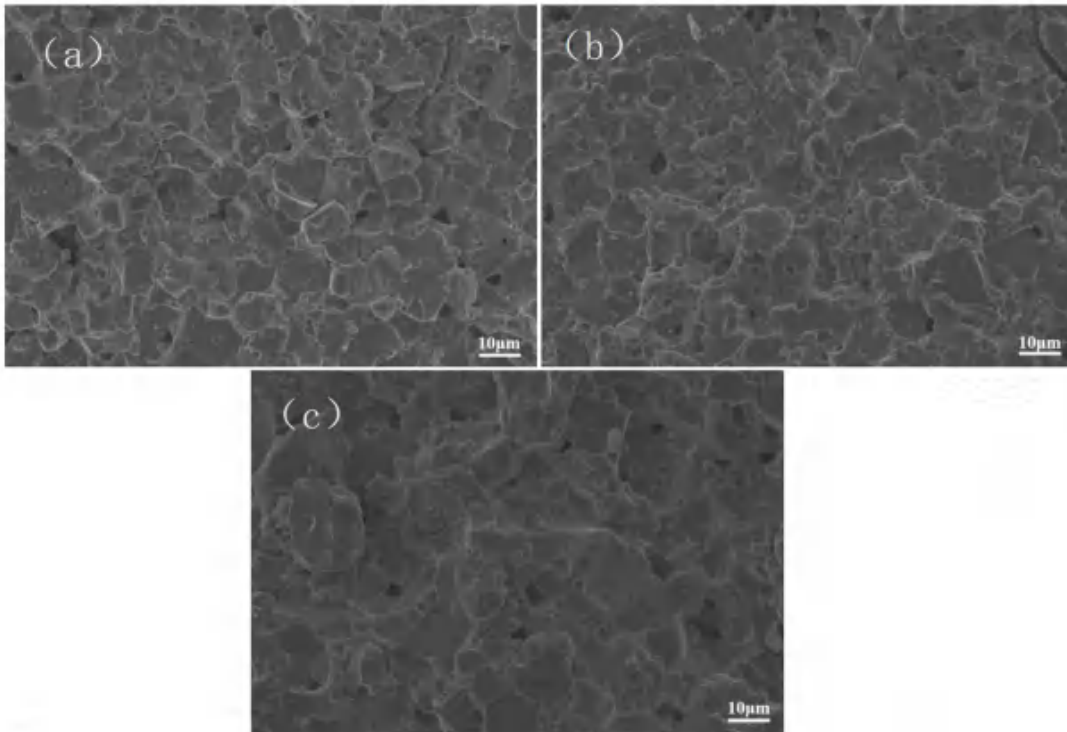


图2 两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷的 SEM 图样
Figure.2 SEM image of ZnO varistor ceramics sintered by two-step method

图 2 (b) 为 $T_1/T_2 = 1150^\circ\text{C} / 875^\circ\text{C}$ 温度下烧结样品的 SEM 图, 图 2 (c) 为 T_1/T_2 为 $1200^\circ\text{C} / 875^\circ\text{C}$ 温度下烧结样品的 SEM 图。对比 b 和 c 两图, 当 T_2 温度为 875°C 不变, 当 T_1 由 1150°C 升高至 1200°C 时, 样品的晶粒尺寸略微增大, 气孔明显增多。 T_1 的升高为晶粒的生长提供了更多的能量, 使其有所增大, 此时样品的电位梯度和相对密度也有所下降。

2.2 两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷电性能及相对密度分析

表 2 为两步法烧结氧化锌压敏陶瓷试样的电学性能与相对密度。可以看出所有两步法烧结压敏陶瓷的相对密度均达到了 97% 以上, 这说明两步法相较于传统烧结得到的产物更为致密。

表 2 两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷电气参数及相对密度
Table.2 Electrical parameters and relative density of ZnO varistor ceramics sintered by two-step method

样品编号	漏电流 I_L (μA)	电位梯度 V_T (V/mm)	非线性系数 α	相对密度 (%)
A	0.13	257	21.7	97.8
B	3.88	1608	35.4	99.3
C	32.50	1492	11.6	98.0

当 $T_1(1150^\circ\text{C})$ 相同, T_2 由 850°C 升高到 875°C 时, 非线性系数由 21.7 增大到 35.4, 漏电流由 $0.13\mu\text{A}$ 增大到了 $3.88\mu\text{A}$, 电位梯度由 $257\text{V}/\text{mm}$ 增长到 $1608\text{V}/\text{mm}$ 。这可能因为是随着 T_2 温度的升高, 晶界的迁移被进一步抑制, 使晶粒更加细小, 从而大幅度提高了样品的电位梯度。相对密度略有增长为 99.3%, 这从图 2 中也可以看出, 从 a 图到 b 图, 样品晶粒粒径有所减小, 气孔数量也明显减少。

当 $T_2(875^\circ\text{C})$ 不变而 T_1 由 1150°C 升高到 1200°C , 样品的漏电流有大幅度的增长, 而电位梯度和非线性系数却有所下降, 非线性系数从 35.4 减小到 11.6, 电位梯度从 $1608\text{V}/\text{mm}$ 减小到了 $1492\text{V}/\text{mm}$, 这可能是因为 T_1 的升高为晶粒增大提供了更多能量, 使得晶粒尺寸变大, 从而导致电位梯度下降。同时气孔增多会使得陶瓷微观结构均匀性下降, 从而导致漏电流大幅增加。

综合考虑 ZnO 压敏陶瓷的电性能可以得出: T_1 为 1150°C , T_2 为 875°C , ZnO 压敏陶瓷的综合性能最好, 其中 $\alpha = 35.4$, $V_T = 1608 \text{ V}/\text{mm}$, $I_L = 3.88 \mu\text{A}$ 。

3 结论

本章主要是两步法烧结 ZnO 压敏陶瓷的工艺研究, 研

究两步法的烧结温度变化对 ZnO 压敏陶瓷的微观结构和电性能的影响规律。保持 T_1 不变, 增大 T_2 温度时, 样品的电位梯度大幅增大, 非线性系数、漏电流也有所增大。在 T_2 温度不变, T_1 温度升高, 其综合电性能有所下降, 电位梯度、非线性系数减小, 而漏电流增大。当 T_1 为 1150°C , T_2 为 875°C 时, ZnO 压敏陶瓷的综合性能最好, 此时 $\alpha = 35.4$, $V_T = 1608 \text{ V}/\text{mm}$, $I_L = 3.88 \mu\text{A}$ 。

参考文献

- Hartman T E, Blair J C, Mead C A. Electrical conduction through thin amorphous SiC films[J]. Thin Solid Films, 1968, 2(1-2): 79-93
- Matsuoka M. Nonohmic Properties of Zinc Oxide Ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(6): 736~746
- 王兰义,任鑫,黄海,姚政. 国内外避雷器用氧化锌电阻片的技术现状与发展趋势[J].电瓷避雷器, 2020:1-15
WANG Lanyi, REN Xin, HUANG Hai, YAO Zheng. The Development Trends of Zinc Oxide Varistor Used in Surge Arrester both in China and Abroad[J]. Insulators and Surge Arresters,2020:1-15
- 汪涛,齐国权. 高压ZnO压敏电阻陶瓷材料研究进展[J]. 中国陶瓷, 2011,47(12):1-4+7
WANG Tao,QI Guoquan, The Developments Of High Voltage Zno Varistors[J]. China Ceramics ,2011,47(12):1-4+7
- BERNIK S, MACEK S O, AI B. Microstructural and electrical characteristics of Y_2O_3 -doped ZnO- Bi_2O_3 -based varistor ceramic[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2001, 21(10): 1875-8
- Cheng K, Zhao H, Zhou Y, Xie Q. B_2O_3 - and Y_2O_3 -doped ZnO varistor ceramics: Enhanced voltage gradient and nonlinear properties for UHV [J]. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021, 123
- Zhao M, Li X, Li T, Shi Y, Li B. Effect of Y_2O_3 , Nd_2O_3 or Sm_2O_3 on the microstructure and electrical properties of ZnVMnNbO varistor

- ceramics [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2018, 30(1): 450-6
- 8 Kanai H, Imai M. Effects of SiO_2 and Cr_2O_3 on the formation process of ZnO varistors. *Journal of Materials Science*, 1988, 23(12):4379-4382
 - 9 Ruan X, Ren X, Zhou W, Xu X, Wang X, Wang M, et al. Effects of $\text{SiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ ratios on microstructures and electrical properties of high voltage gradient ZnO varistors [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30(13): 12113-21
 - 10 王博闻, 方针, 付志瑶, 胡建平, 彭永晶. 不同 SiO_2 含量对氧化锌电阻片通流性能的影响[J]. *材料导报*, 2020, 34(S2):1052-1056
WANG Bowen, FANG Zhen, FU Zhiyao, HU Jianping, PENG Yongjing, Influence of Different SiO_2 Addition on the Current Performance of ZnO Varistor[J]. *Materials Reports*, 2020, 34(S2):1052-1056
 - 11 BERNIK S, DANEU N, REČNIK A. Inversion boundary induced grain growth in TiO_2 or Sb_2O_3 doped ZnO-based varistor ceramics[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2004, 24(15): 3703-8
 - 12 Shuai Ma, Zhijun Xu, Ruiqing Chu. Influence of Cr_2O_3 on ZnO - Bi_2O_3 - MnO_2 -based varistor ceramics[J]. *Ceramics International*, 2014, 40(7): 10149-10152
 - 13 Haile S M, Johnson D W, Wiseman G H et al. Aqueous Precipitation of Spherical Zinc Oxide Powders for Varistor Applications. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72(10): 2004
 - 14 Hohenberger G , Tomandl G . Sol-gel processing of varistor powders[J] .*Journal of Materials Research*, 1992, 7(03): 546
 - 15 Cui B, Niu J, Peng P, et al. Flash sintering preparation and electrical properties of ZnO - Bi_2O_3 -M (M = Cr_2O_3 , MnO_2 or Co_2O_3) varistor ceramics[J] . *Ceramics International*. 2020, 46(10): 14913-14918
 - 16 Chen, Wang. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. *Nature*, 2000, 404(6774): 168-171
 - 17 Durá n P , Capel F, Tartaj J, et al. Sintering behavior and electrical properties of nanosized doped-ZnO poders produced by metalorganic polymeric processing. *Journal of the American Ceramic Society*. 2001, 84(8): 1661~1668
 - 18 徐东, 巫欣欣, 程晓农, 张剑平, 施利毅. 两步法制备 Y_2O_3 掺杂ZnO压敏陶瓷. *材料导报*, 2010, 24(06):78-79+85
XU Dong, WU Xinxin, CHENG Xiaonong, ZHANG Jianping, SHI Liyi . Y_2O_3 doped ZnO based Varistors Ceramics by Two step Sintering[J] . *Method Materials Reports*, 2010, 24(06):78-79+85.
 - 19 Peiteado, M., De La Rubia, M.A., Fernández, J.F. et al. Thermal evolution of ZnO- Bi_2O_3 - Sb_2O_3 system in the region of interest for varistors[J]. *Journal Of Materials Science*, 41, 2319 - 2325 (2006)
 - 20 王振林, 李盛涛. 氧化锌压敏陶瓷制造及应用[M], 北京: 科学出版社, 2009