

文章编号: 1000-324X(2007)05-0917-05

微波烧结氧化锌压敏电阻的致密化和晶粒生长

林 枏¹, 徐 政¹, 彭 虎², 孙丹峰³

(1. 同济大学 材料科学与工程学院, 上海 200092; 2. 长沙隆泰微波热工有限公司, 湖南 410013; 3. 苏州中普电子有限公司, 苏州 215011)

摘 要: 研究了微波烧结的 ZnO 压敏电阻的致密化和生长动力学, 微波烧结温度从 900~1200°C, 保温时间从 20min~2h. 研究表明, 微波烧结 ZnO 压敏电阻的物相组成和传统烧结的样品没有区别; 微波烧结有助于样品的致密化, 并降低致密化温度. 随着烧结温度的升高, 致密化和反致密化作用共同影响样品的密度, 其中 Bi 的挥发是主要影响因素. 微波烧结 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力学指数为 2.9~3.4, 生长激活能为 225kJ/mol, 传统烧结的 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力学指数为 3.6~4.2, 生长激活能为 363kJ/mol. 液相 Bi₂O₃、尖晶石相和微波的“非热效应”是影响微波烧结 ZnO 压敏电阻陶瓷晶粒生长的主要因素.

关 键 词: 微波烧结; 氧化锌压敏电阻; 致密化; 晶粒生长动力学

中图分类号: TN304 **文献标识码:** A

Densification and Grain Growth of Microwave Sintered ZnO Varistors

LIN Cong¹, XU Zheng¹, PENG Hu², SUN Dan-Feng³

(1. Department of Material Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China; 2. Changsha Longtech Syno-Therm Co., Ltd, Changsha 410013, China; 3. Suzhou Sinotronix Electronics Co., Ltd., Suzhou 215011, China)

Abstract: The densification and grain growth kinetics of microwave and conventional sintered ZnO varistors were studied. It reveals that there are no differences in the components of microwave and conventional sintered samples. Microwave is beneficial to the densification and can lower down the sintering temperature. Both densification and anti-densification processes affect the densities of the final products and the evaporation of Bi component is the main cause. The grain growth exponent values (n) are 2.9–3.4 for the ZnO varistor sintered by microwave, and lower than the ones of conventional sintered samples. And the apparent activation energies (Q) of microwave and conventional sintered ZnO varistors are 225 and 363kJ/mol, respectively. Bi₂O₃ liquid phase, spinel phase and the “nonthermal effect” of microwave are the main factors to co-influent the grain growth of microwave sintered ZnO varistors.

Key words: microwave sintering; zinc oxide varistor; densification; grain growth kinetics

1 引言

氧化锌压敏电阻具有良好的非线性电流 - 电压 (I - V) 特性和卓越的浪涌抑制能力, 被广泛应用于电子电路异常过电压和浪涌冲击的保护. 它是通过在 ZnO 主基料中添加少量的 Bi₂O₃、Co₂O₃、MnO₂、Sb₂O₃、TiO₂、Cr₂O₃、Ni₂O₃ 等多种添加剂, 经混合、成型、烧结等工艺过程制备而成.

而 ZnO 压敏电阻的电性能主要由其成分和显微结构决定, 如晶粒大小、密度、晶粒形态和第二相分布等. 自从 1967 年 ZnO 压敏电阻被发明以来, 国内外学者已经对其进行了各个方面的研究, 包括微观机理、导电行为、老化机理和工艺研究等, 取得了巨大的进展. 针对 ZnO 及掺杂对其致密化和晶体生长的研究对其工艺的摸索和性能的提高很有帮助. 对于晶粒生长的研究通常采用简化的晶

收稿日期: 2006-09-28, 收到修改稿日期: 2006-12-11

作者简介: 林 枏 (1980-), 男, 博士研究生. E-mail: tarck2000@hotmail.com.

通讯联系人: 徐 政, 教授. E-mail: xuzheng1178@yahoo.com.cn

粒生长动力学方程来计算 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力指数和生长激活能. 利用这一公式, Senda 和 Bradt 等人^[1] 计算出纯 ZnO 的晶粒生长指数为 3, 激活能为 (224 ± 16) kJ/mol; Han 等人^[2] 计算出不同 Mn 含量的 ZnO 压敏陶瓷的生长指数为 2.4~3.4, 激活能为 100~150 kJ/mol. 而含 Sb_2O_3 的 ZnO 压敏电阻通常有较高的晶粒生长指数 (>5) 和激活能 (>490 kJ/mol)^[3].

微波加热时通过电磁场激励材料内部的电偶极矩的极高频率的振动以产生热效应, 因此具有加热的整体性和均匀性等特点. 同时因为对电磁场的响应时间极短, 因此加热速度快, 与传统烧结时间几十个小时相比, 微波烧结时间只用几分钟到几十分钟, 效率提高数十倍. 另外由于微波加热时通过电磁场直接对物体内部加热, 因此可以大幅度的节能. 因此微波加热的以上特点使其具有广阔的工业生产和应用前景. 本工作着重讨论微波烧结 ZnO 压敏电阻的晶粒生长情况和显微结构, 并计算微波烧结 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力指数和生长激活能.

2 实验方法

以工业一级 ZnO 粉为主基料, 掺杂一定比例专业电子级 Bi_2O_3 、 Sb_2O_3 、 Co_2O_3 、 MnCO_3 、 Cr_2O_3 、 Ni_2O_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 粉等多种添加剂; 加入去离子水、分散剂、粘结剂等混合, 球磨 4~6h 后干燥、造粒, 干压成尺寸 $\phi 24\text{mm} \times 1.1\text{mm}$ 陶瓷坯体, 坯体密度约为 $3.2\text{g}/\text{cm}^3$, 为理论密度 ($5.67\text{g}/\text{cm}^3$) 的 56%; 520°C 下排胶 2h; 分别加热至 $900 \sim 1200^\circ\text{C}$ 下保温 20~120min, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温, $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温, 使用 LongTech MW-L0316 微波高温炉 (2.45GHz, 3kW) 烧制, 红外测温仪测温. 用 Archimedes 法测量样品的体积密度; 用 Rigaku D/max2550VB3+X 射线衍射 (XRD) 进行物相分析; 用扫描电镜 (SEM, HITACHI S-2360N) 观察抛光后样品的显微结构, 平均晶粒尺寸 G 依据 Mendelson^[4] 方法计算 (多因子 $K=1.56$). 用传统电炉在同样温度下烧结进行晶粒生长研究对比. 传统烧结保温 1~4h, 升温速度为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$, 降温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

3 结果和讨论

3.1 样品的物理性能

图 1 为 1100°C 微波烧结 (MS) 和传统烧结 (CS) 分别进行 20min 和 2h 后 ZnO 压敏电阻的 XRD 图谱. 由图 1 可知, 两种工艺烧制成的 ZnO 压敏电

阻的相组成结构完全一致, 都是由主晶相 ZnO、富 Bi 相和尖晶石相构成, 说明微波工艺不会改变 ZnO 压敏电阻材料的相组成.

图 2 是不同温度下微波烧结样品在不同的保温时间下的失重率情况. 随着微波加热时间的延长和加热温度的升高, 样品的失重率上升. 因为 ZnO 压敏电阻中的失重主要是由于 Bi 的挥发造成的, 温度越高, 加热时间越长, 越有利于 Bi 的挥发, 因此失重率也就越大. 虽然保温时间越长, 失重率越大, 但在 1100°C 之前, 失重率变化比较缓慢, 变化在 0.35%~0.50% 之间. 而 1200°C 时样品的失重率明显上升, 而且不同保温时间下的差别也很明显, 失重率高达 0.70%~0.90%. 传统生产工艺的保温时间通常为 2h. 由图 2 可以看出, 微波烧结的失重率比传统烧结少很多, 这主要是传统的升温速度比微波方法慢得多, 加热时间的增长使得挥发量增大造成的.

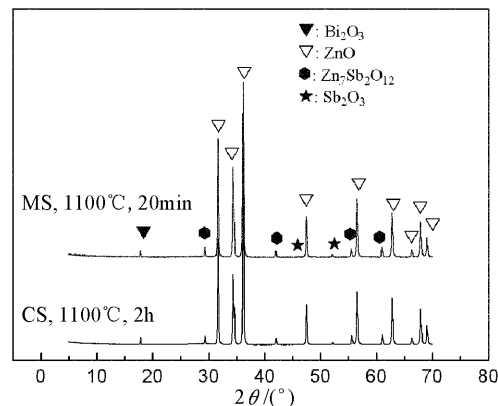


图 1 微波 (MS) 和传统 (CS) 烧结的 ZnO 压敏电阻的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of microwave (MS) and conventional (CS) sintered ZnO varistors

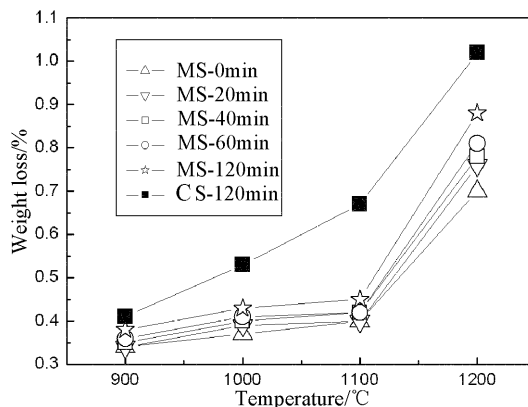


图 2 不同温度下微波 (MS) 和传统 (CS) 烧结 ZnO 压敏电阻的失重率

Fig. 2 Weight loss of microwave (MS) and conventional (CS) sintered ZnO varistors at different temperatures

失重率和气孔率是影响 ZnO 压敏电阻陶瓷材料密度的主要因素. 根据液相烧结理论, ZnO 压敏电阻中的主要添加剂 Bi_2O_3 在 817°C 时转变成液相, 分布于 ZnO 晶粒周围, 加速了 ZnO 压敏电阻的致密. 图 3 是不同温度下 ZnO 压敏电阻陶瓷材料的相对密度 (理论密度为 $5.67\text{g}/\text{cm}^3$). 相比较传统加热, 微波加热是样品自身发热, 温度梯度从内到外下降, 这有利于样品内部的气孔向外排出. 因此微波与传统不同的加热机理使得微波能大大促进致密化, 从而降低了致密化所需的温度. 在 900°C 时, 样品的致密度已经很高, 在保温 2h 后可达到理论密度的 99%, 大大高于传统的 93%. 随着温度升高到 1000°C , 密度也随之提高, 最高可达到 99.7% 以上. 在 1000°C 以上, 密度开始下降, 这是 ZnO 压敏电阻烧结过程中烧结反致密化作用影响的结果. 随着温度的升高, Bi 的挥发不仅使瓷体宏观质量降低, 而且挥发后在晶界处留下大量的空隙容易形成大的气孔却无法消除, 因此造成密度的下降. 在 1200°C 时, 瓷体的密度最低可下降到 97% 以下. 而传统烧结所能达到的最高密度为 96%, 远低于微波烧结的样品, 这与传统烧结的较大的失重率和残留气孔率有关, 也进一步证明了微波促进致密化的作用.

保温时间的长短在不同温度下对样品密度的影响有很大不同. 由图 4 可以看到, 在 900°C 时, 随着保温时间的增加, 密度不断增大. 根据烧结理论, 这是晶粒生长、粗化过程对致密化作用的结果. 而在 1000°C 时, 保温时间对致密化作用影响不大, 可见在该温度下晶粒的粗化对致密化的影响很小. 由于此时失重与 900°C 时相差不大, 因此可以推断此时的晶粒生长主要是由表面扩散机制控制, 属于非致密化过程^[5], 因此晶粒的长大对密度的影响很小. 当温度高于 1100°C 后, 保温时间越长, 则密度越小. 这同样是长时间下 Bi 的大量挥发引起的反致密化作用的结果.

3.2 晶体生长动力学

图 5A~D 是 $900\sim 1200^\circ\text{C}$ 下保温 20min 的 ZnO 压敏电阻在抛光腐蚀后的 SEM 照片. 图中明显看出, 900°C 下的样品中还存在有大量较大的气孔, 而晶粒间的液相 (图中较亮的部分) 很好地润湿了晶界. 1000°C 时连通气孔大多数已经闭合, 形成分离的较小的气孔, 晶粒间的物质通过晶界表面的液相扩散, 晶粒逐渐长大. 随着温度的升高和加热时间的延长, 小气孔在晶粒生长过程中不断的通过扩散排出瓷体, 无法排出的气孔在瓷体内聚集成较大的封闭气孔. 1100°C 时瓷体内气孔数已经很少,

只有一些较大的气孔残留在晶界处. 当温度继续上升到 1200°C , 晶粒进一步增大, 然而在晶界上除了残留有少数大气孔外, 还出现了一些较小的空隙. 如前所述, 这是 Bi 挥发后留下的气孔随冷却过程保留在 ZnO 瓷体内的. 图 5E~H 是相同温度下传统烧结 ZnO 压敏电阻 2h 的表面形貌照片. 从图中对比可以看出微波烧结的样品和传统烧结的样品在较低的烧结温度下晶粒大小基本相同. 随着温度升高, 微波烧结的晶粒明显大于传统烧结的样品, 晶粒分布也更均匀. 可以通过晶粒生长动力学方程

$$G^n = K_0 \cdot t \cdot \exp(-Q/RT) \quad (1)$$

来计算微波烧结 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力指数和生长激活能. 其中, G 为平均晶粒大小, n 为晶粒生长动力指数, t 为时间, T 为绝对温度, K_0 为常数. 随着温度的升高, 微波烧结的 ZnO 压敏电阻晶粒尺寸从 900°C 的 $4.04\mu\text{m}$ 长大到 1200°C 的 $21.28\mu\text{m}$. 晶粒生长动力学简化的动力学方程 (式 1) 来决定. 方程中的晶体生长动力学指数 n 可以由下式求得:

$$n \lg G = \lg t + \{\lg K_0 - 0.434(Q/RT)\} \quad (2)$$

因此作出 $\lg G - \lg t$ 直线, 直线的斜率就是 $1/n$. 图 6 是不同温度下晶粒等温生长的晶粒大小与时间的关系. 图中也标出了各温度下的 n 值. Bradt 等人^[1,6,7] 曾经计算了纯 ZnO 和 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ 系统的 n 值分别为 3 和 6. Gunay 等人^[8] 计算了 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3\text{-CoO}$ 系统的 n 值为 5.2. n 值可以指示系统中抑制晶粒生长的机制. n 值越大, 说明系统对晶粒生长的抑制作用越强. 本实验中的 ZnO 压敏电阻配方系统中决定晶粒大小的因素包括有利于传质的液相 Bi_2O_3 和钉扎在晶界处阻碍晶粒生长的尖晶石相. 在传统烧结工艺下的 n 值为 $3.6\sim 4.2$, 介于 $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ^[1] 和 $\text{ZnO-Sb}_2\text{O}_3$ ^[7] 系统之间, 证明在传统工艺下, ZnO 压敏电阻的晶粒生长是同时受 Bi_2O_3 液相的促进传质作用和尖晶石相的钉扎作用共同影响. 而在微波工艺下, 微波的促进扩散作用^[9] 和降低活化能^[10] 的“非热效应”也能促进 ZnO 主晶相的生长. 因此晶粒生长指数 n 值较低为 $2.9\sim 3.4$. 随着温度的升高, n 值有所下降, 说明提高温度有利于 ZnO 晶粒的生长.

如果式 (2) 表示成式 (3) 形式, 则可以通过 $\lg(G^n/t) - 1/T$ 来求出晶体生长的激活能 Q .

$$\lg(G^n/t) = \lg K_0 - 0.434(Q/RT) \quad (3)$$

图 7 给出了 $\lg(G^n/t) - 10^4/T$ 的 Arrhenius 曲线, 其中微波烧结的 n 取为 3, 传统烧结的 n 取 4. ZnO 压敏电阻的晶粒生长是由 ZnO 晶格中 Zn 格点的扩散

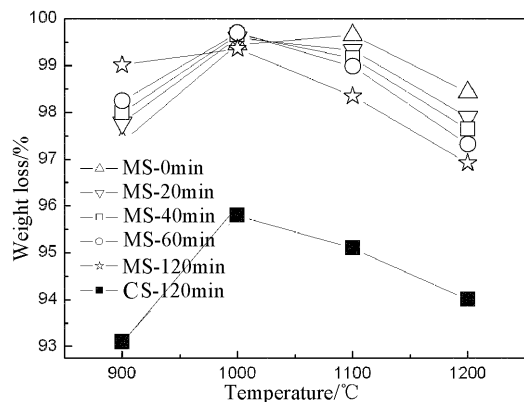


图3 微波 (MS) 和传统 (CS) 烧结 ZnO 压敏电阻的相对密度与烧结温度的关系

Fig. 3 Relative densities of microwave (MS) and conventional (CS) sintered ZnO varistors at different temperatures

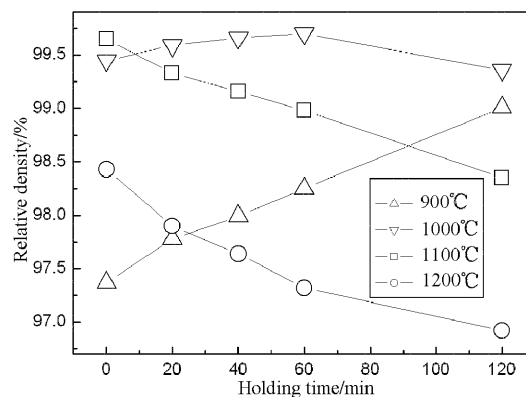


图4 微波烧结 ZnO 压敏电阻的相对密度与保温时间的关系

Fig. 4 Relative densities of microwave sintered ZnO varistor with different holding time

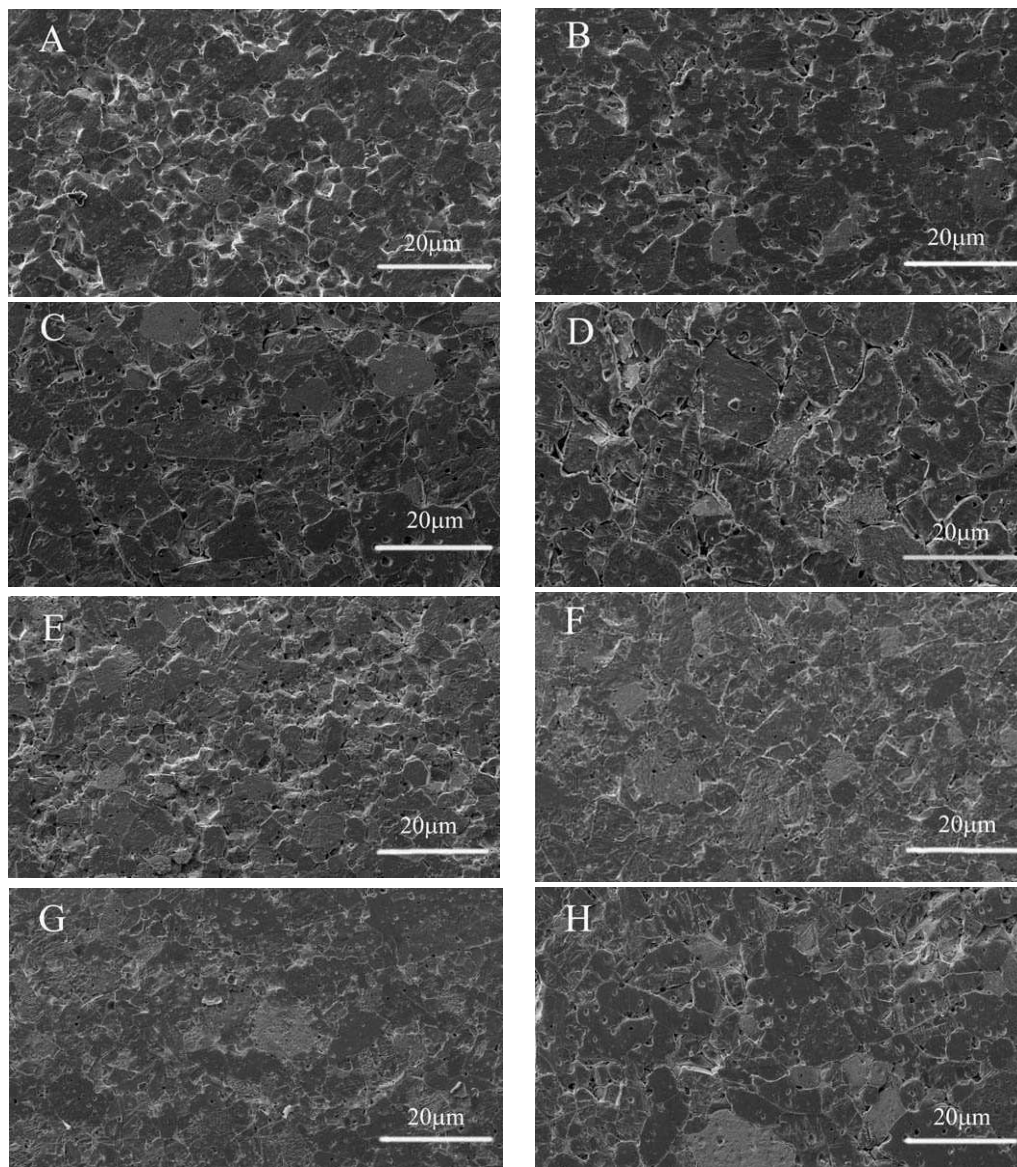


图5 微波和传统烧结 ZnO 压敏电阻的 SEM 照片

Fig. 5 SEM micrographs of microwave (MS) and conventional (CS) sintered ZnO varistors

A: MS-900°C; B: MS-1000°C; C: MS-1100°C; D: MS-1200°C; E: CS-900°C; F: CS-1000°C; G: CS-1100°C; H: CS-1200°C;

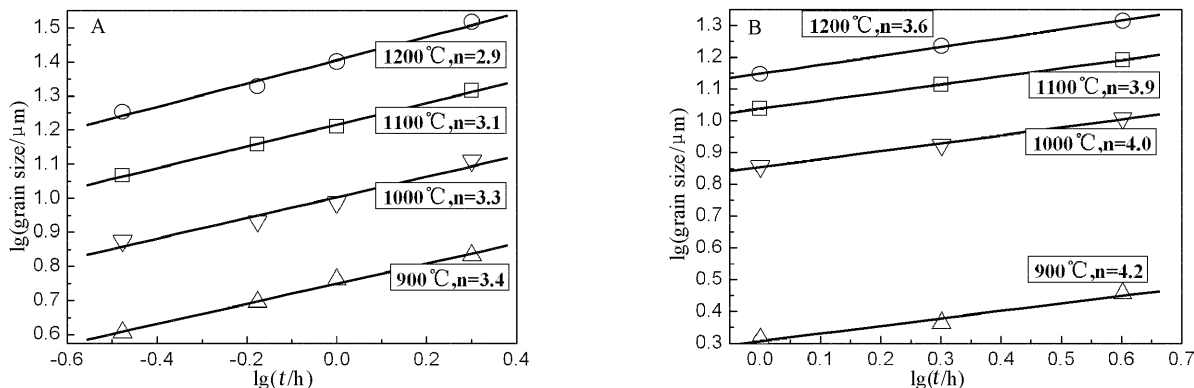


图 6 ZnO 压敏电阻等温下的晶粒生长

Fig. 6 Isothermal grain growth of ZnO varistors

A: Microwave sintering; B: Conventional sintering

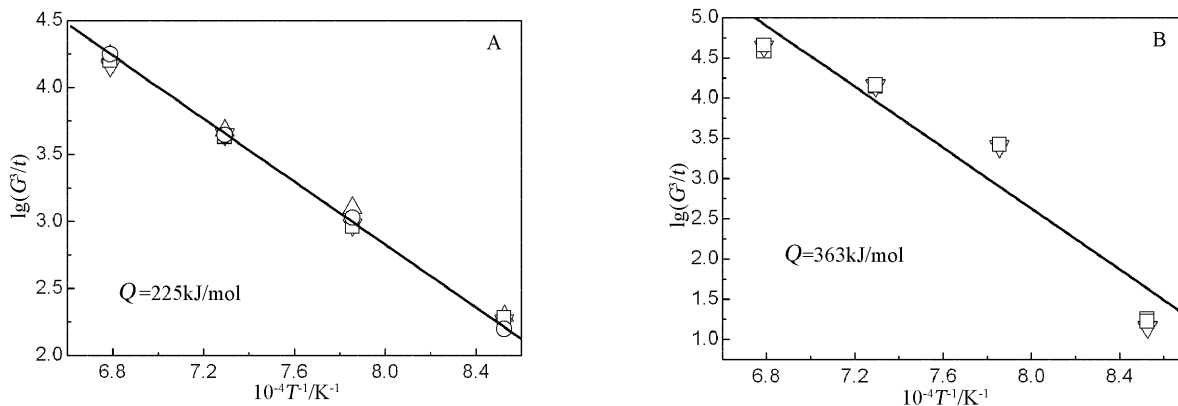


图 7 ZnO 压敏电阻晶粒生长的 Arrhenius 曲线

Fig. 7 Arrhenius plots for the grain growth of ZnO varistors

A: Microwave sintering; B: Conventional sintering

所控制. 根据图 7, 可以计算出微波条件下的 ZnO 晶粒生长激活能为 $(225 \pm 19) \text{ kJ/mol}$, 而传统烧结的 ZnO 压敏电阻的晶粒生长激活能为 $(363 \pm 54) \text{ kJ/mol}$.

4 结论

1. 微波烧结有助于样品的致密化, 并降低致密化温度. 在 900°C 时, 微波烧结 2h 的样品密度 $>99\%$, 远远超过传统方法; 随着烧结温度的升高, 致密化和反致密化作用共同影响样品的密度, 其中 Bi 的挥发是主要影响因素.

2. 液相 Bi_2O_3 、尖晶石相是影响 ZnO 压敏电阻陶瓷晶粒生长的主要因素. 微波烧结 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力学指数为 2.9~3.4, 生长激活能为 $(225 \pm 19) \text{ kJ/mol}$; 传统烧结的 ZnO 压敏电阻的晶粒生长动力学指数为 3.6~4.2, 生长激活能为 $(363 \pm 54) \text{ kJ/mol}$. 微波的“非热效应”可以促进 ZnO 晶粒生长.

参考文献

- [1] Senda T, Bradt R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1990, **73** (1): 106–114.
- [2] Han J, Mantas P Q, et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2000, **20**: 2753–2758.
- [3] Özkan T, et al. *Ceramics International*, 1997, **23**: 251–255.
- [4] Mendelson M I. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1969, **52** (8): 443–446.
- [5] Chu M Y, Rahaman M N, et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (6): 1217–1225.
- [6] Dey D, Bradt R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, **75** (9): 2529–2534.
- [7] Senda T, Bradt R C. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74** (6): 1296–1302.
- [8] Gunay V, Gelecek-Sulan O, et al. *Ceramics International*, 2004, **30**: 105–110.
- [9] Whittaker A G. *Chem. Mater.*, 2005, **17**: 3426–3432.
- [10] Janney M A, Kimrey H D, et al. *J. Mater. Sci.*, 1997, **32** (5): 1347–1355.