

# ZnO 压敏陶瓷的微波烧结\*

康雪雅 常爱民 韩 英 王天雕 陶明德

(中国科学院新疆物理所 乌鲁木齐 830011)

涂铭旌

(四川联合大学材料工程系 成都 610065)

## 摘 要

对用纳米粉体制备的 ZnO 压敏生坯进行了微波烧结, 通过 XRD、SEM 分析和电性能测试, 与普通烧结比较, 微波烧结可使 ZnO 压敏材料快速成瓷, 显著缩短烧结时间; 在相同晶粒尺寸下, 微波烧结温度更低, 瓷体更致密, 并能获得较好电性能. 微波烧结为 ZnO 压敏陶瓷材料制备提供了一条新的、高效节能的途径.

**关 键 词** 微波烧结, ZnO 压敏陶瓷, 显微结构, 电性能

**分 类 号** TN 304

## 1 引言

陶瓷的微波烧结是自八十年代中期迅速发展起来的一种新型烧结技术. 由于介质材料在微波能作用下, 极化弛豫将微波能瞬时转变为热能而使材料整体同时得以快速高效加热, 又因为微波加热是电磁能以波的形式辐射到材料内部, 利用材料自身的介质损耗而发热 (即材料自身发热), 不需经过传导或对流, 这一独特机理, 具有传统的外热源常规加热模式无法实现的许多优点, 如: 快速加热和烧结, 每分钟升温速度从几十到几百度; 体积性加热, 材料内温场均匀, 热应力小; 高效节能, 节能可达 50%, 热转换率高; 烧结质量高, 烧结件结构均匀、且无污染等. 近年来, 美国、英国、加拿大、日本等国的许多大学、研究机构及大公司先后开展了结构陶瓷和电子陶瓷的微波烧结研究工作<sup>[1~3]</sup>.

我国微波烧结研究大多在结构陶瓷方面<sup>[4]</sup>, 近来我们对用纳米粉体制备的 ZnO 压敏生坯进行了微波烧结尝试, 得到较好的结果. 实验证明, ZnO 与微波耦合效果很好, 可在较短的时间将生坯烧结成较致密的瓷体. 在实验中对同种材料进行了微波烧结与普通烧结, 并对其显微结构和电学性能进行了比较.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 样品制备

用 Sol-Gel 方法制备以 ZnO 为主, 掺杂一定比例 (Bi、Sb、Co、Mn) 的多元纳米 ZnO 压敏粉体, 用 XRD 分析粒径, 用谢乐公式 (Scherrer) 计算, 其粒径为 20.6nm, 用 TEM 观

\* 1997-09-17 收到初稿, 1997-11-10 收到修改稿

察, 单个 ZnO 纳米粉体的形状近似为椭球形, 见图 1 的 TEM 照片. 将 ZnO 纳米粉体等静压成型, 坯体尺寸为  $\phi 20$ 、厚 10mm, 分别进行微波烧结与普通烧结.



图 1 多元纳米 ZnO 粉体的 TEM

Fig. 1 TEM of doped ZnO nanoparticles

## 2.2 微波烧结与普通烧结工艺

采用 2.45GHz、最大输出功率为 10kW 的多模腔微波烧结炉, 结合自制专用的保温体 (该技术已申请国家专利), 对压敏坯体进行快速微波烧结, 在 950°C 恒温 15min, 整个烧结过程仅用了 3h; 普通烧结按 2°C/min 升温, 在 950°C 恒温 2h, 整个烧结过程用 20h.

## 2.3 两种烧结对材料显微结构及性能的影响

从电磁场与介质弹性振动线性耦合理论出发, J.A.Booske 等认为微波与弱键连接的离子产生振动耦合作用, 从而增加了晶格点阵离子的迁移率, 导致扩散和烧结

速率提高<sup>[5]</sup>. 微波电磁场作用促进扩散、加速烧结过程, 对 ZnO 压敏坯体的微波快速成瓷证实了这一结论.

图 2 示出 950°C 微波与普通烧结试样断口显微结构的 SEM 照片, 从图 2 可看出, 950°C 微波烧结平均晶粒尺寸为 6~7 $\mu\text{m}$ , 而在相同的温度下, 普通烧结平均晶粒为 2 $\mu\text{m}$  左右, 在同一温度下两种烧结工艺所得的晶粒尺寸相差近三倍. 从这一结果我们得出, 为了获得所需求的晶粒尺寸, 微波烧结要比普通烧结相对温度更低、时间更短. 对两种烧结工艺下瓷体的密度进行了测算, 微波烧结密度达 5.38g/cm<sup>3</sup>; 普通烧结密度达 5.28g/cm<sup>3</sup>, 因此微波烧结可以获得较致密的瓷体.

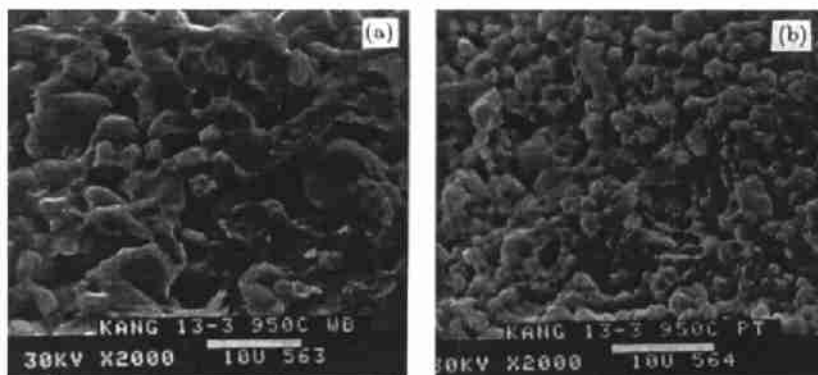


图 2 ZnO 压敏陶瓷的 SEM

Fig. 2 SEM of ZnO varistor ceramic

(a) Microwave sintering; (b) Conventional sintering

对 950°C 微波和普通烧结样品的相结构进行了 XRD 分析, 见图 3. 分析结果说明, 在这

两种烧结工艺下材料的相结构完全相同, 均为 ZnO 相、尖晶石  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$  相和晶界  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相, 以上这些结果说明, ZnO 压敏陶瓷完全可用微波烧结. 因此, 微波烧结为 ZnO 压敏陶瓷的制备提供了一条新的高效节能的途径.

对微波与普通烧成的样品分别切成 1mm 厚圆片, 两面上电极后, 对其电性能的测试结果见表 1.

从表 1 小电流区电性能的比较看出, 在相同烧结温度下, 由于微波烧结晶粒快速长大, 平均晶粒尺寸较普通烧结的晶粒尺寸大许多, 所以与普通烧结相比, 其压敏电压低. 微波烧结后样品的漏电流虽然比普通烧结的大, 非线性系数比普通烧结的要低, 但是如果与相同电压梯度的材料相比, 这些参数还是相当好的. 从初步的实验结果看, 微波烧结完全可以作为一种新工艺, 在 ZnO 压敏陶瓷领域发挥其高效节能的作用, 随着微波烧结系统的进一步完善和微波烧结工艺的进一步改进, 我们相信, 一定可以用微波这一先进工具烧结出高质量的压敏陶瓷.

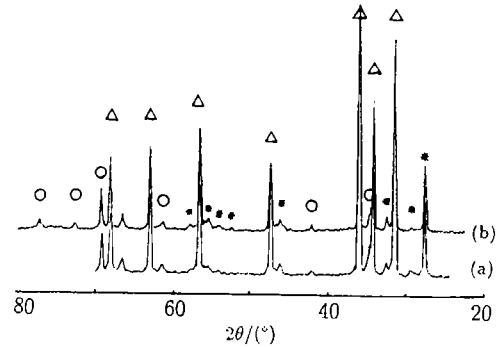


图 3 ZnO 压敏陶瓷的 XRD

Fig. 3 XRD of ZnO varistor ceramics

(a) Microwave sintering; (b) Conventional sintering

△: ZnO, O:  $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$ , \*:  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$

表 1 950°C 微波烧结与普通烧结电参数比较

Table 1 Electric properties of varistors sintered with conventional process and microwave at 950°C

Name	$V_{0.1\text{mA}}/\text{V}$	$V_{0.1\text{mA}}/\text{V}$	$I_L/\mu\text{A}$	$\alpha$
Microwave	268	288	8.2	32
Conventional	710	750	2.2	42

### 3 结语

利用微波烧结 ZnO 压敏陶瓷可大大提高加热速率、降低烧结温度, 改善材料的显微结构及性能, 提高瓷体密度, 达到高效节能的目的, 是一种很有前途的压敏陶瓷加热新工艺.

### 参 考 文 献

- 1 Sutton W H. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1989, **68** (2): 376-381
- 2 Shappard L M. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 1988, **67** (10): 1656-1662
- 3 Samuei J, Brandon J R. *J. Mater. Sci.*, 1992, **27** (12): 3259-3262
- 4 谢志鹏等. 高技术通讯, 1996, **5**: 56
- 5 Booske J E, et al. *J. Mater. Res.* 1992, **7** (2): 495-501

## Microwave Sintering of ZnO Varistor Ceramics

KANG Xue-Ya    CHANG Ai-Min    HAN Ying    WANG Tian-Diao    TAO Ming-De

*(Xinjiang Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences    Urumuqi 830011    China)*

TU Ming-Jin

*(Department of Materials Engineering, Sichuan Unite University    Chengdu 610065    China)*

### Abstract

ZnO nanopowders prepared by the Sol-Gel method were sintered by microwave. The microstructure of the material was analysed by XRD and SEM. The  $I-V$  properties of varistor were measured by a stabilized dc power source. Compared with the conventional sintering, microwave sintering prompts grain growth and shortenes sintering time. When grain sizes are the same, the temperature of microwave sintering can be lower than that of conventional sinering. Microwave sintering has the ability to enhance the density of ZnO varistor ceramic and to obtain good electric propertises. Hence, microwave sintering is a newly effective method for processing ZnO varistor ceramic.

**Key words** microwave sintering, ZnO varistor, microstructure, electric properties