

⑩ 34-37

添加剂对低压 ZnO 压敏陶瓷特性的影响

王雪文¹⁾ 郭亚平²⁾ 贾广平²⁾ 刘克源¹⁾

TR174.756

(1)西北大学电子科学系,710069,西安;2)西安无线电二厂,710025,西安;第一作者 33岁,女,讲师)

摘要 按照国外低压 ZnO 压敏陶瓷中所含添加剂的种类,利用制备 ZnO 压敏陶瓷的常规工艺,对基本添加剂进行单因子实验;研究每种添加剂对 ZnO 压敏陶瓷性能和微观结构的影响规律;从理论上分析各类添加剂的作用机理;优选出低压 ZnO 压敏陶瓷的最佳配方。

关键词 添加剂; ZnO 压敏陶瓷; 微观结构

分类号 O743.4

氧化锌

近年来,很多人对以 ZnO 为基体掺入多种微量添加剂而形成的 ZnO 压敏陶瓷进行了大量的研究,但添加剂对低压 ZnO 压敏陶瓷的作用研究得很少,本文着重进行这方面的研究。利用静态参数测试仪、扫描电子显微镜、EDX 能谱仪和 X 射线衍射仪,分析了低压 ZnO 压敏陶瓷中各种添加剂对其电性能和微观结构的影响规律,对它们进行分类,并从理论上分析了各类添加剂的作用机理,为生产高性能低压 ZnO 压敏电阻提供了有价值的资料。

1 实验部分

低压 ZnO 压敏陶瓷配料组成中主要成分为 ZnO 粉料,辅配添加剂是 Bi₂O₃, Co₃O₄, MnCO₃, Ni₂O₃, Cr₂O₃ 和 TiO₂。实验过程中固定其他添加剂含量而改变一种添加剂含量,经配料、混合球磨、烘干、造粒,压成密度为 3.3 g/cm³,直径为 12.5 mm 的圆片,在 500℃左右排胶,最后经过推板式隧道炉逐渐升温至 1200℃烧结,自然冷却制成瓷片。一部分瓷片涂银焊上电极,用环氧粉包封,制成压敏电阻以测量电性能;另一部分瓷片分别预制成微观分析和晶相分析样品。

(1)陶瓷片经粗磨、细磨、抛光处理后,用 JXA-840 扫描电子显微镜的线扫描和能谱仪,分析各元素的微观分布情况,然后经 40% HF 腐蚀 10 min,再在扫描电镜中观察 ZnO 晶粒形貌变化情况并记录下来。

(2)把陶瓷片压碎,用玛瑙研钵把样品磨成细粉,以作 X 射线衍射分析。

2 实验结果

(1)在基础配方的基础上采用单因子试验,测量出的各种添加剂在如下范围内:①Bi₂O₃:0.5 mol%~1.0 mol%;②Co₃O₄:0.1 mol%~0.6 mol%;③MnCO₃:0.3 mol%~0.9 mol%;④Ni₂O₃:0.1 mol%~0.4 mol%;⑤Cr₂O₃:0.0 mol%~0.4 mol%;⑥TiO₂:0.5 mol%~1.2 mol%。对低压 ZnO 压敏陶瓷非线性系数 α 影响曲线如图 1 所示,图中①②③④⑤⑥曲线分别与上述的添加剂号对应,每条曲线第一点的横坐标代表各种添加剂的起初含量,且含量每增加 0.1 mol%,横坐标增加一格。

(2)测出各个添加剂在上述含量范围内对低压 ZnO 压敏陶瓷压敏电压梯度 $V_{1mA/mm}$ 的变化曲线如图 2 所示(图中说明同图 1)。

(3)各个添加剂在上述范围内对耐电流通流能力 $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ 的影响曲线如图 3 示(图中说明同图 1)。

(4)各个添加剂含量增加时,用扫描电子显微镜分析 ZnO 晶粒尺寸变化和相应金属元素的微观分布情况,用 X 射线衍射仪分析相应尖晶石含量的变化(表 1)。

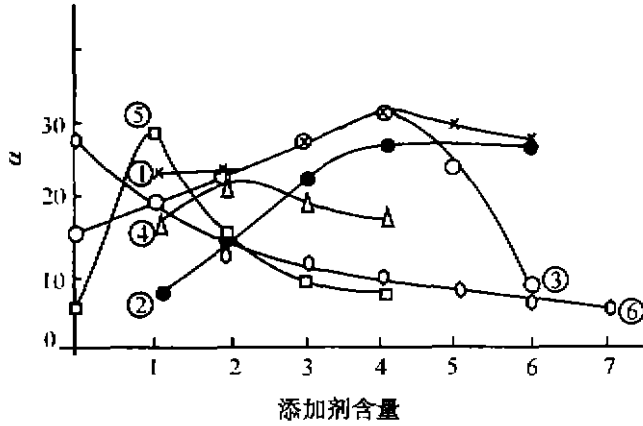


图 1 添加剂含量对非线性系数 α 的影响
Fig. 1 Effect of the Quantity of the Additives on the Nonlinear Exponent of ZnO Varistor

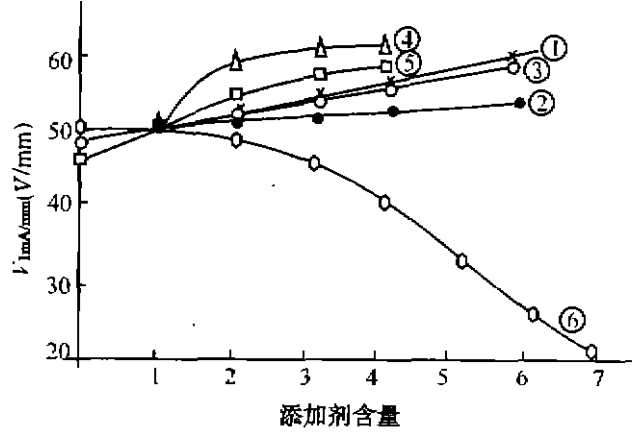


图 2 添加剂含量对电压梯度 $V_{1mA/mm}$ 的影响
Fig. 2 Effect of the Quantity of the Additives on the Voltage Rating of ZnO Varistor

3 结果分析

据实验中各种添加剂对低压 ZnO 压敏陶瓷的影响规律,可分为构成型添加剂、非线性功能添加剂和影响电位梯度功能添加剂 3 类。

3.1 添加剂 Bi_2O_3 含量对非线性系数影响机理

不添加 Bi_2O_3 的 ZnO 压敏陶瓷,即使添加了多种添加剂,它们也只能分布于几个晶界和晶粒内部,且非线性系数较低;若 Bi_2O_3 与多种添加剂同时加入,非线性系数就较高⁽¹⁾。因此 Bi_2O_3 成为 ZnO 压敏陶瓷中不可缺少的添加剂(即构成型添加剂)。因为 Bi_2O_3 的熔点比 ZnO 和其他添加剂的熔点低得多,在温度较低时就可熔化为液相,此液相推动其他氧化物均匀地分布在 ZnO 晶粒和晶界中,而冷却时由于 Bi^{3+} 离子半径 (1.10 \AA) 远比 Zn^{2+} (0.72 \AA) 大,不能进入 ZnO 晶粒而偏析在晶界,导致各种添加剂都向晶界偏聚,形成一个很薄的界面,使晶界势垒很高,从而提高了 ZnO 压敏电阻器的非线性系数⁽²⁾,使耐电流通流能力提高。但若添加量过大,一方面使晶界加宽,另一方面使尖晶石钛酸铋的量增加,影响非线性的发挥,导致非线性的减弱,使非线性系数和耐电流通流能力降低。由图 1,3 中曲线①可以说明。

3.2 非线性功能添加剂的作用机理

从图 1 可知,适量的 Co_3O_4 , $MnCO_3$, Ni_2O_3 和 Cr_2O_3 均能提高 ZnO 压敏陶瓷的非线性,只是作用的程度不同。首先,这些添加剂的金属元素都属于非饱和过渡金属,Co, Mn, Ni, Cr 的核外电子排布分别为 $3d^7 4s^2$, $3d^5 4s^2$, $3d^8 4s^2$, $3d^5 4s^1$, 核外电子包括 1~2 个 4s 电子和 5~8 个 3d 电子,且 3d 和 4s 能级相近,故这些金属元素可失去 4s 电子和不同数目的 3d 电子,具有可变价态。另外,据洪特规则特例,半充

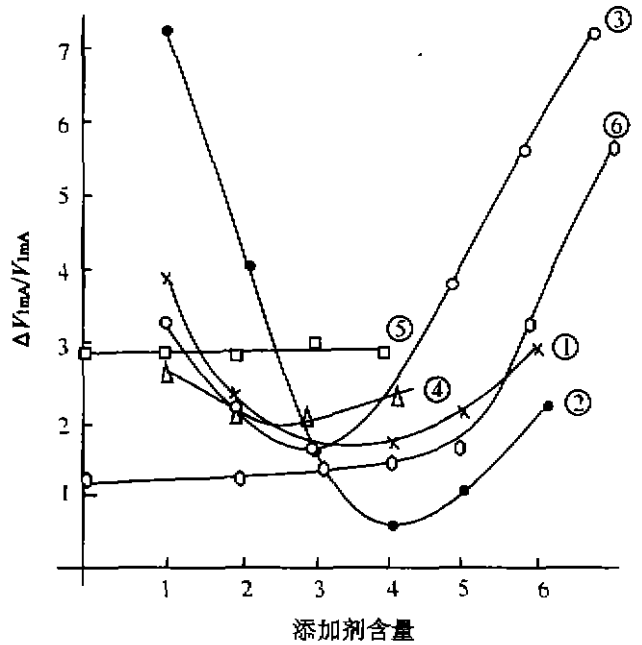


图 3 添加剂含量对 $\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$ 的影响
Fig. 3 Effect of the Quantity of the Additives on Degradation of the Voltage ($\Delta V_{1mA}/V_{1mA}$)

满和全充满比较稳定的规则,以及核电荷数对外层电子共同作用的结果,使得 Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} 和 Cr^{2+} 最为稳定,因此在高温下 MnO_2 , Co_3O_4 , Ni_2O_3 , Cr_2O_3 的阳离子会得到电子以达到稳定价态, MnCO_3 先分解为 MnO_2 和 CO , 又得到电子达到稳定价态^[3]。从表 1 可看出,这些元素分布于晶界的浓度大于晶粒内的浓度,且晶界中金属阳离子价态高于其稳定价态,极易得到电子达到稳定价态,从而增加界面态密度,提高晶界势垒。因此,这些添加剂可改善 ZnO 压敏陶瓷的非线性^[2],但由于形成界面态的密度不同,可导致提高非线性程度的不同。浓度增加到一定程度时 α 出现极大值,若再增加可在晶界形成尖晶石,从而使晶界不均匀,影响非线性的发挥,导致 α 下降,耐冲击能力降低(图 3)。

表 1 各个添加剂含量变化引起微观分布和晶相的变化

Tab. 1 The Element Distribution of the Additives and the Variety of the Phase Crystals in ZnO Ceramics

添加剂	含量范围 /mol%	ZnO 晶粒平均尺寸/ μm	金属元素微观分布	增加的尖晶石种类
Bi_2O_3	0.5~0.8	减小	Bi 在晶界中最高,尖晶石中较高	$\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$
Co_3O_4	0.1~0.3	基本没变	Co 在晶粒和晶界中相当,尖晶石中较多	Co_2TiO_4
MnCO_3	0.5~0.8	减小	Mn 在晶粒和晶界中相当,尖晶石中较多	$\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$
Ni_2O_3	0.2~0.4	减小	Ni 在晶粒晶界中相当,尖晶石中较多	
Cr_2O_3	0.0~0.4	减小	Cr 在晶界和尖晶石中较多	
TiO_2	0.5~1.0	显著增加	Ti 在晶界和尖晶石中较多	$\text{Bi}_4(\text{TiO}_4)_3$

3.3 影响 ZnO 压敏陶瓷电位梯度的功能型添加剂

从图 2 可知, Bi_2O_3 , MnCO_3 , Cr_2O_3 和 Ni_2O_3 等含量的增加,使 ZnO 压敏陶瓷的电位梯度均有一定程度的增加。同时从表 1 可看出,随着这 4 种添加剂含量的增加,相应的尖晶石含量亦增加,且能阻止 ZnO 晶粒的生长及尺寸的减小和电位梯度的增加^[4],但增加的幅度不大。

TiO_2 添加剂对 ZnO 压敏陶瓷的电位梯度影响最大,可作为晶粒助长剂,其作用机理在于固相传质。因为 Ti 的离子半径 $r_{\text{Ti}^{3+}}$ 为 0.69 \AA , $r_{\text{Ti}^{4+}}$ 为 0.68 \AA , 比 Zn^{2+} 的半径 (0.74 \AA) 小,但又相近,所以 Ti 将以 Ti^{3+} 或 Ti^{4+} 替位式地进入 ZnO 晶粒,引起晶格畸变而使 Zn^{2+} , O^{2-} 活化,使变价元素 Ti 在高温下还原,周围出现一定数量的氧缺位。这种氧缺位非常有利于质点扩散的进行,促进固相传质,而且在含 Bi_2O_3 系 ZnO 压敏陶瓷中 TiO_2 与 Bi_2O_3 形成低共熔型液相。这种液相有润湿、粘结和拉紧作用,不但强化了粉粒之间的接触,使 TiO_2 对扩散传质的作用大大加强,促进了晶粒的生长;同时在晶格位置中它被电离成一价或二价的有效施主,使耗尽层中有效施主浓度增加,降低了势垒高度,从而使 ZnO 压敏陶瓷的压敏电位梯度减小,非线性系数亦相应减小^[4]。

4 结 论

- (1) 通过单因子实验,研究出各种添加剂对 ZnO 压敏陶瓷性能的影响规律。
- (2) 对添加剂进行了分类,并从理论上分析了各种添加剂的作用机理。
- (3) 据各种添加剂对性能的影响规律及正交实验法得出最佳配方,为国内生产高性能 ZnO 压敏电阻提供了可靠的数据。

参 考 文 献

- 1 Kazu E. ZnO Oxide varistors. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1989, 5(6): 1 817~1 840

- 2 周东祥. 半导体陶瓷及应用. 长沙, 华中理工大学出版社, 1991
- 3 李世琴, 何增健. 氧化锌电阻片原料热特性研究. 电瓷避雷器, 1992, 1, 46~55
- 4 Hironori S, Richard C. Bradt, grain growth of ZnO in ZnO-Bi₂O₃ ceramics with TiO₂ additions. J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(5), 1 351~1 360

责任编辑 张银玲

The Effects of Additives on the Characteristics of Low-voltage ZnO Varistor Ceramics

Wang Xuewen¹⁾ Guo Yaping²⁾ Jia Guangping²⁾ Liu Keyuan¹⁾

(1)Department of Electronic Science, Northwest University, 710069, Xi'an; 2)Xi'an No. 2 Radio Factory, 710025, Xi'an)

Abstract According to the kinds of additives in low-voltage ZnO varistor ceramics abroad, the effects of each additive on the characteristics of low-voltage ZnO varistor ceramics are studied respectively with the conventional processing of ZnO varistor ceramics. After the additives are classified by their functions, the effect mechanisms of different kinds of the additives are researched theoretically. Finally, the optimum composition of low-voltage ZnO varistor is selected.

Key words additive; ZnO varistor ceramics; microstructure; composition

· 学术动态 ·

SCI 收录陕西高校科技论文的统计

SCI 即《科学引文索引》由位于美国费城的国家科学信息研究所主办, 是公认的国际上最权威的学术论文检索系统。根据中国科技信息研究所 1997 年 5 月公布的 1991 年~1995 年我国高校国际科技论文排名榜, 陕西高校统计如下。

表 1 1991 年~1995 年 SCI 收录的陕西省高校科技论文情况

我国院校 排名位次	校 名	篇数	理工类院校 名 次	医学院校 名 次	农林院校 名 次	师范院校 名 次
15	西安交通大学	352	14			
33	西北工业大学	155	28			
34	第四军医大学	154		4		
45	西安电子科技大学	103	35			
49	西北大学	94	38			
90	陕西师范大学	42				12
125	西安医科大学	25		29		
147	西安公路交通大学	16	86			
185	西北农业大学	8			8	
199	西安建筑科技大学	7	110			
224	西安石油学院	5	125			
266	西安地质学院	3	144			
266	西安理工大学	3	144			
266	西北轻工业学院	3	144			
266	延安大学	3	144			
313	西安工业学院	2	174			
313	西北纺织科技大学	2	174			
370	延安医学院	1		71		

(薛 鲍)