

[文章编号] 1003—4684(2020)05-0027-04

# 氧化锌压敏陶瓷常规烧结工艺的优化

尹 玉, 陈 鑫<sup>1</sup>, 刘凌云<sup>1</sup>, 柳建军<sup>2</sup>

(1 湖北工业大学 太阳能高效利用湖北省协同创新中心, 湖北 武汉 430068;

2 襄阳市三三电气有限公司, 湖北 枣阳 441200)

[摘 要] 为了确定氧化锌压敏陶瓷常规烧结的最佳工艺, 采用正交实验法, 综合考虑升温速度、烧结温度、保温时间、降温速度这四个因素对氧化锌压敏陶瓷电性能和密度的影响。经论证, 最佳的氧化锌压敏陶瓷烧结工艺条件和各影响因素主次顺序为烧结温度 1 150℃, 保温时间 4 h, 降温速度 60℃/h, 升温速度 30℃/h。经实验验证, 应用该工艺条件烧制而成的氧化锌压敏陶瓷的各项指标均优于各个实验样本。

[关键词] 氧化锌压敏电阻; 常规烧结工艺; 正交实验法; 最佳工艺条件

[中图分类号] TN304 [文献标识码] A

因具有造价低廉、响应迅速、非线性系数高、漏电流小、通流能力强等优势, 氧化锌(ZnO)压敏陶瓷自上世纪 60 年代由日本科学家 Matsushita 发现以来<sup>[1-2]</sup>, 被广泛应用在避雷器、电浪涌吸收器等器件的制造领域<sup>[3-7]</sup>。烧结是制造 ZnO 压敏陶瓷最关键的步骤。ZnO 粉体通过烧结加热产生颗粒结构, 经过微观的迁移产生致密化和再结晶的过程。这个复杂的变化过程共有前中后三个阶段, ZnO 和众多添加剂的混合体系自由能逐渐降低, 晶粒逐渐变大, 结构逐渐致密, 最后形成了一种具有特殊电学性能和微观形态的烧结体<sup>[8-11]</sup>。为了得到性能优良的 ZnO 压敏陶瓷, 需要调整烧结工艺。张大卫等人<sup>[12]</sup>研究了 ZnO 压敏陶瓷烧结工艺中的主要工艺参数, 并确定了各工艺参数的最佳工艺, 但工艺参数中的烧结方式影响效果并不明显。朱思宇等人<sup>[13]</sup>研究了微波烧结氧化锌压敏陶瓷的最优工艺参数。本文采用正交实验法, 综合研究了 ZnO 压敏陶瓷常规烧结过程中升温速度、烧结温度、保温时间和降温速度等 4 个影响因素对其电性能和密度的影响, 并确定最佳的烧结工艺, 为 ZnO 压敏陶瓷的工业化生产提供技术依据。

## 1 正交实验法

正交实验法是在实验前先利用正交表来对实验进行设计和比较, 然后再进行统计分析, 利用最少次数来实现最好的生产效果。该实验设计方法是从

很多的实验点中挑选合适数量且具有代表性的点, 利用正交表来安排实验和进行数据统计与分析的方法。具体分析方法如下: 若某次实验结果用  $x_{ij}$  来表示, 当有  $i$  次水平  $n$  次试验时, 则  $K_i = \sum_{j=1}^n x_{ij}$ ,  $K_i$  表示某因素的第  $i$  个水平  $n$  次试验结果的和; 试验指标值  $k_i = K_i/3$  的变化来研究各性能随因素的变化趋势极差  $R = k_{\max} - k_{\min}$ , 极差值越大, 证明该因素对该性能影响越大;  $\mu_i$  为某因素  $K_i$  对应的最佳工艺条件。将各个因素按照极差大小排序, 即为该性能的最佳工艺条件。

ZnO 压敏陶瓷的常规烧结工艺和传统陶瓷的烧结工艺一致。烧结工艺过程的影响因素包括升温速度、烧结温度、保温时间和降温速度<sup>[14]</sup>。本文选用了这 4 种因素来探究烧结工艺对其性能的影响。ZnO 压敏陶瓷是在有少量  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  液相参与下的液相烧结, 因而具有形成致密化的起始温度和充分瓷化温度相对较低、烧结温度相对较窄等特点, 因此在烧结过程中升温速度要尽可能慢。本文选取了 30℃/h、60℃/h、90℃/h 作为升温速度的 3 个变量。ZnO 压敏陶瓷的烧成温度一般在 1000℃~1200℃之间, 本文选择 1050℃、1100℃、1150℃作为烧结温度的 3 个变量。在 ZnO 压敏陶瓷的实际生产中, 厂家一般在最高的烧结温度下保温 1~4 h, 本文选择 1 h、2 h、4 h 作为保温时间的变量。降温速度主要影响非线性系数, 如果降温速度过快, 其非线性系数会变得

[收稿日期] 2020—01—14

[基金项目] 太阳能高效利用湖北省协同创新中心开放基金项目(HBSKFZD2014004)

[第一作者] 尹 玉(1991—), 男, 黑龙江哈尔滨人, 湖北工业大学硕士研究生, 研究方向为非线性绝缘材料

[通信作者] 刘凌云(1970—), 男, 湖北松滋人, 湖北工业大学教授, 研究方向为新型电工材料

很差,电学性能将会受到影响。本文选取 30℃/h、60℃/h、90℃/h 作为降温速度的 3 个变量。

## 2 样品的制备与测试

本实验所采用原料均为分析纯。实验配方为 95.5% ZnO、1.5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、1.5% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5% Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.5% MnO<sub>2</sub>、0.5% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。按上述比例将粉料混合,装入放有氧化锆球的玛瑙球磨罐中,加入去离子水,料球水质量比为 1:0:1,在此基础上,在球磨罐中加入少量分散剂溶液,分散剂为聚丙烯酸铵阴离子型表面活性剂。放入行星式球磨机球磨 12 h 后,干燥箱中干燥 10 h 取出,在烘干的粉料中加入 PVA 溶液,手工造粒并过筛,手动压片将已过筛的粉料压制成直径 15 mm,厚度 2 mm 的圆片状生坯,每个生坯的质量为 1 g,将生坯在 600℃ 下排胶,随后按照烧结工艺正交实验表进行烧结,经磨抛清洗镀银后,样品制作完成。为方便后文叙述,将样品编号为 M1~M9,其正交实验表见表 1。

表 1 烧结工艺水平正交实验表

样品编号	A	B	C	D
M1	30(A1)	1050(B1)	1(C1)	30(D1)
M2	30(A1)	1100(B2)	2(C2)	60(D2)
M3	30(A1)	1150(B3)	4(C3)	90(D3)
M4	60(A2)	1050(B1)	2(C2)	90(D3)
M5	60(A2)	1100(B2)	4(C3)	30(D1)
M6	60(A2)	1150(B3)	1(C1)	60(D2)
M7	90(A3)	1050(B1)	4(C3)	60(D2)
M8	90(A3)	1100(B2)	1(C1)	90(D3)
M9	90(A3)	1150(B3)	2(C2)	30(D1)

A 为升温速度,℃·h<sup>-1</sup>;B 为烧结温度,℃;C 为保温时间,h;D 为降温速度,(℃·h<sup>-1</sup>)(下同)

样品的电性能利用美国 Keithley 公司的 2410 数字源表测量,测试项目包括压敏电位梯度 E<sub>1mA</sub>、漏电流 I<sub>L</sub>、非线性系数 α。利用阿基米德排水法测得样品密度。

## 3 实验结果分析

### 3.1 密度的影响因素分析

表 2 为密度数据的正交实验结果,密度的范围从 5.398~5.553 g·cm<sup>-3</sup> 不等,密度的最佳工艺条件为升温速度 30℃/h,烧结温度 1050℃,保温时间 1 h,降温速度 60℃/h。由极差 R 可知,烧结温度为影响 ZnO 压敏陶瓷密度的最大因素,烧结温度越高,密度越小(图 1)。进一步分析极差 R 可知,保温时间的极差 R 值与烧结温度的 R 值数值差距很小,可以认为烧结温度和保温时间对密度的影响相同,保温时间越短,密度越大(图 2)。而 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 具有低熔点的特性,在 850℃ 开始挥发。因此烧结温度越高,

保温时间越长,Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 挥发越严重,易在 ZnO 压敏陶瓷中产生孔隙而使密度降低。

表 2 密度正交数据结果表

样品编号	A	B	C	D	密度/ (g·cm <sup>-3</sup> )
M1	30(A1)	1050(B1)	1(C1)	30(D1)	5.553
M2	30(A1)	1100(B2)	2(C2)	60(D2)	5.522
M3	30(A1)	1150(B3)	4(C3)	90(D3)	5.398
M4	60(A2)	1050(B1)	2(C2)	90(D3)	5.553
M5	60(A2)	1100(B2)	4(C3)	30(D1)	5.456
M6	60(A2)	1150(B3)	1(C1)	60(D2)	5.551
M7	90(A3)	1050(B1)	4(C3)	60(D2)	5.508
M8	90(A3)	1100(B2)	1(C1)	90(D3)	5.492
M9	90(A3)	1150(B3)	2(C2)	30(D1)	5.413
K1	16.473	16.614	16.596	16.422	
K2	16.560	16.470	16.488	16.581	
K3	16.413	16.362	16.362	16.443	
k1	5.491	5.538	5.532	5.474	
k2	5.520	5.490	5.496	5.527	
k3	5.471	5.454	5.454	5.481	
R	0.049	0.084	0.078	0.053	
μ	A1	B1	C1	D2	

最优水平及主次顺序 B1C1D2A1

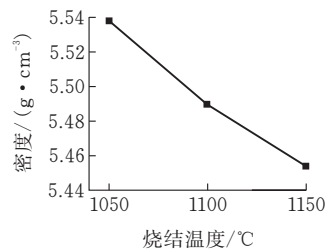


图 1 密度与烧结温度的关系

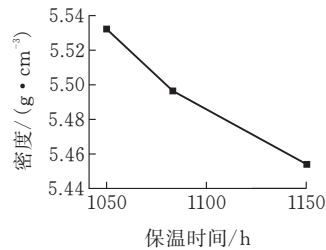


图 2 密度与保温时间的关系

### 3.2 压敏电位梯度的影响因素分析

表 3 为压敏电位梯度正交数据结果,从表中可以发现,压敏电位梯度的范围是 380~836 V·mm<sup>-1</sup> 之间。使压敏电位梯度能够达到最高的工艺水平为升温速度 60℃/h,烧结温度 1050℃,保温时间 1 h,降温速度 90℃/h。由极差 R 可知,烧结温度为影响压敏电位梯度的最大影响因素,温度越高,压敏电位梯度越小(图 3)。由热力学分析可知,ZnO 压敏陶瓷的添加剂的主要成分 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 高温液化后,在 ZnO 晶界中产生尖晶石相,通过“钉扎”作用,限制了 ZnO 晶粒的大小,提高了压敏电位梯度<sup>[15]</sup>。随着烧结温度的升高,添加剂 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等成分挥发加

剧,使得原本在 ZnO 晶界中间添加剂的成分含量降低,不能充分抑制 ZnO 的晶粒的尺寸,主晶界处的界面态密度降低,压敏电位梯度因而减小。

表 3 压敏电位梯度正交数据结果

样品 编号	A	B	C	D	压敏电位梯度/ (V·mm <sup>-1</sup> )
M1	30(A1)	1050(B1)	1(C1)	30(D1)	836
M2	30(A1)	1100(B2)	2(C2)	60(D2)	515
M3	30(A1)	1150(B3)	4(C3)	90(D3)	380
M4	60(A2)	1050(B1)	2(C2)	90(D3)	815
M5	60(A2)	1100(B2)	4(C3)	30(D1)	515
M6	60(A2)	1150(B3)	1(C1)	60(D2)	431
M7	90(A3)	1050(B1)	4(C3)	60(D2)	640
M8	90(A3)	1100(B2)	1(C1)	90(D3)	675
M9	90(A3)	1150(B3)	2(C2)	30(D1)	429
K1	1731	2291	1942	1780	
K2	1761	1705	1759	1586	
K3	1744	1240	1535	1870	
k1	577	763.67	647.33	593.33	
k2	587	568.33	586.33	528.67	
k3	581.33	413.33	511.67	623.33	
R	10	350.33	135.67	94.67	
μ	A2	B1	C1	D3	

最优水平及主次顺序 B1C1D3A2

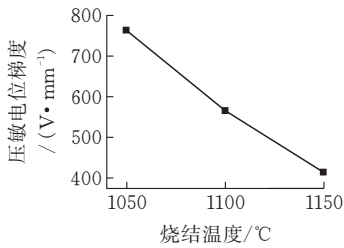


图 3 压敏电位梯度与烧结温度的关系

3.3 漏电流密度和非线性系数的影响因素分析

表 4 为漏电流密度的正交数据结果表,漏电流密度的范围在  $3.39\times 10^{-6}\sim 133.56\times 10^{-6}\text{A}/\text{cm}^2$  之间,影响漏电流密度的最佳工艺水平为升温速度  $90^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ,烧结温度  $1150^{\circ}\text{C}$ ,保温时间 4 h,降温速度  $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。其最大影响因素为烧结温度,当烧结温度达到  $1150^{\circ}\text{C}$ 时,漏电流密度最小(图 4)。

表 4 漏电流密度正交数据结果

样品 编号	A	B	C	D	漏电流密度/ (10 <sup>-6</sup> A·cm <sup>-2</sup> )
M1	30(A1)	1050(B1)	1(C1)	30(D1)	133.56
M2	30(A1)	1100(B2)	2(C2)	60(D2)	6.45
M3	30(A1)	1150(B3)	4(C3)	90(D3)	3.39
M4	60(A2)	1050(B1)	2(C2)	90(D3)	76.9
M5	60(A2)	1100(B2)	4(C3)	30(D1)	4.04
M6	60(A2)	1150(B3)	1(C1)	60(D2)	5.01
M7	90(A3)	1050(B1)	4(C3)	60(D2)	18.78
M8	90(A3)	1100(B2)	1(C1)	90(D3)	24.14
M9	90(A3)	1150(B3)	2(C2)	30(D1)	3.63
K1	143.4	229.24	162.71	141.23	
K2	85.95	34.63	86.98	30.24	

K3	46.55	12.03	26.21	104.43
k1	47.8	76.41	54.24	47.08
k2	28.65	11.54	28.99	10.08
k3	15.52	4.01	8.74	34.81
R	32.28	72.40	45.50	37.00
μ	A3	B3	C3	D2

最优水平及主次顺序 B3C3D2A3

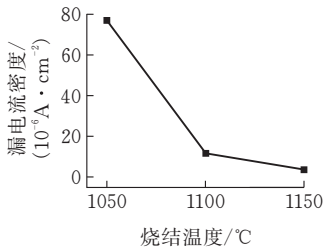


图 4 漏电流密度和烧结温度的关系

表 5 为非线性系数正交数据结果表,非线性系数的范围在 6.6~45.2 之间,使得非线性系数达到最优的工艺条件为升温速度  $30^{\circ}\text{C}/\text{h}$ ,烧结温度  $1150^{\circ}\text{C}$ ,保温时间 4 h,降温速度  $60^{\circ}\text{C}/\text{h}$ 。对非线性系数影响最大的因素为烧结温度,烧结温度越高,非线性系数越大(图 5)。

表 5 非线性系数正交数据结果

样品 编号	A	B	C	D	非线性系数
M1	30(A1)	1050(B1)	1(C1)	30(D1)	6.6
M2	30(A1)	1100(B2)	2(C2)	60(D2)	35.5
M3	30(A1)	1150(B3)	4(C3)	90(D3)	45.2
M4	60(A2)	1050(B1)	2(C2)	90(D3)	8.4
M5	60(A2)	1100(B2)	4(C3)	30(D1)	26.9
M6	60(A2)	1150(B3)	1(C1)	60(D2)	30.3
M7	90(A3)	1050(B1)	4(C3)	60(D2)	19.9
M8	90(A3)	1100(B2)	1(C1)	90(D3)	13.8
M9	90(A3)	1150(B3)	2(C2)	30(D1)	30.3
K1	87.3	34.9	50.7	63.8	
K2	65.6	76.2	74.2	85.7	
K3	64.0	105.8	92.0	67.4	
k1	29.1	11.6	16.9	21.3	
k2	21.9	25.4	24.7	28.6	
k3	21.3	35.3	30.7	22.5	
R	7.8	23.6	13.8	7.3	
μ	A1	B3	C3	D2	

最优水平及主次顺序 B3C3A1D2

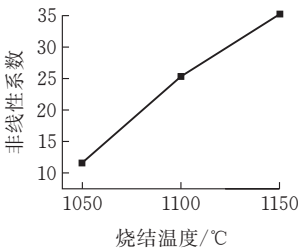


图 5 非线性系数和烧结温度的关系

一般来说,ZnO 压敏陶瓷的漏电流密度和非线性系数变化趋势相反,当非线性系数上升时,漏电流

密度呈现下降趋势,烧结温度是影响二者最重要的因素。从热力学的角度分析,烧结过程是一种在高温作用下体系自由能降低的稳定化过程。陶瓷结构物质的自由能数值较低且稳定。其原料结构松散、表面积大、自由能高且内部含有各种晶体缺陷,因此原料坯体比烧结后的陶瓷具有更多自由能。通过烧结形成的烧结驱动力可以降低系统的能量水平,使系统从介稳达到稳定状态。在这一过程中,温度起到克服势垒的作用<sup>[16]</sup>。因此,较高的烧结温度能够生成烧结推动力,从而使 ZnO 压敏陶瓷具有良好的非线性系数和较低的漏电流密度。ZnO 压敏陶瓷的烧结温度越高,其非线性系数越大,漏电流密度越低。

3.4 各性能最佳工艺条件

表 6 为正交实验中单独每个性能对应的最佳工艺条件。在综合考虑各个性能指标和生产实际后,分析了影响 ZnO 压敏陶瓷烧结工艺的 4 大因素的主次顺序为烧结温度、保温时间、降温速度、升温速度,并且得出了最佳的 ZnO 压敏陶瓷烧结工艺。为了验证该结论,测试了按照该最佳工艺条件烧结的 ZnO 压敏陶瓷,所得的各项测试结果均优于其他样品,验证了本文结论的实用性。最佳工艺条件为:烧结温度 1150℃,保温时间 4 h,降温速度 60℃/h 升温速度 30℃/h;测试结果为:密度 5.554 g/cm<sup>3</sup>,压敏电位梯度 842 V/mm,漏电流密度 3.42 A/cm<sup>2</sup>,非线性系数 45.3。

表 6 单个性能的最佳工艺条件

考核指标	最佳工艺条件			
	A	B	C	D
密度/(g·cm <sup>-3</sup> )	30	1050	1	60
压敏电位梯度/(V·mm <sup>-1</sup> )	60	1050	1	90
漏电流密度/(A·cm <sup>-2</sup> )	90	1150	4	60
非线性系数	30	1150	4	60

4 结论

通过对 ZnO 压敏陶瓷常规烧结工艺 4 个影响因素建立的正交实验表,并利用数据分析和折线图确定了对其电性能和密度的影响因素的主次顺序和最佳工艺条件。结论如下:烧结温度为影响 ZnO 压敏陶瓷电性能和密度的最主要因素。ZnO 压敏陶瓷常规烧结的 4 大影响因素的主次顺序及最佳工艺条件为:烧结温度 1150℃,保温时间 4 h,降温速度 60℃/h,升温速度 30℃/h。

ty of zinc oxide ceramics doped with alkali earth metal oxide[J]. Japanese Journal of Applied Physics ,1969,8 (10):1275-1276.

[2] Matsuoka M. Nonohmic properties of zinc oxide ceramics[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1971, 10(6):736-746.

[3] Mei l T, Hsiang H I, Hsi C S, et al. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> doping effect on ZnO-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ceramic varistor properties [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2013, 558 (5):84-90.

[4] He J L, Hu J, Meng B W, et al. Requirement of ultra-high voltage GIS arrester to voltage gradient of metal-oxide varistor [J]. Science in China, 2009, 52 (2) :450-455.

[5] Metz R, Delalu H. Electrical properties of varistors in relation to their true bismuth composition after sintering[ J]. Mater Chem Phys, 2000, 63(2):157

[6] Imai T, Udagawa T, Andoh H. Development of high gradient zinc oxide nonlinear resistors and their applications to surge arresters[J]. IEEE Trans on Power Delivery, 1998, 13(4):1182-1187.

[7] Wang Y P. Study on enhancement of electric cradient of ZnO varistor for HV surge arrester[C]. Proceedings of the 14th international symposium on high voltage engineering(14th ISH). Beijing Tsinghua University, 2005:30-34.

[8] 王立惠,甘国友,严继康.低压压敏陶瓷烧成过程中的温度因素研究[J].云南冶金, 2006, 35(3):52-56.

[9] Hong J. Sintering and varistor characteristics of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics [J]. J Appl Phys, 1980, 51 (8): 4453

[10] Sida M, Chun S Y, Wakiya N, et al. Effect of the sintering temperature and atmosphere on the grain growth and grain boundary phase formation of Pr-doped ZnO varistor[ J]. J Ceram Soc Jpn, 1996, 104 (1):44

[11] Senda T, Bradt R C. Grain growth of zinc oxide during the sintering of zinc oxide-antimony oxide ceramics[J]. J Am Ceram Soc, 1991, 74:1296

[12] 张大卫,施利毅,徐东,等. ZnO 压敏陶瓷烧结工艺优化[J].材料导报, 2009, 23(2) :91-94.

[13] 朱思宇,熊政伟,曹林洪,等.氧化锌压敏陶瓷的微波烧结工艺研究[J].电子元件与材料, 2019, 38(1):49-55.

[14] 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, 2009:325-333.

[15] Shen J, Jiang S, Xu Y, et al. Boron and sodium codoped ZnO varistor w ith high stability of pulse currentsurg [J]. Journal of Alloys & Compounds, 2017, 728: 280.

[16] 禹争光.氧化锌压敏电阻电输运特性及大通流器件设计研究[D].成都:电子科技大学, 2005.

[ 参 考 文 献 ]

[1] Matsuoka M, Masuyama T, Iida Y. Voltage nonlineari-