

申请硕士学位论文

$\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的制备及微波烧结研究

研 究 生：靳先静（2006 级）

导 师：常爱民 研究员

专 业：材料物理与化学

中国科学院新疆理化技术研究所

二〇〇九年六月

独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是在导师指导下进行的研究工作和取得研究成果,除了文中特别加以标注和致谢之处外,论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果,也不包含为获得中国科学院新疆理化技术研究所或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我共同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中做了明确的说明并表示了谢意。

学位论文作者签名: 靳先静

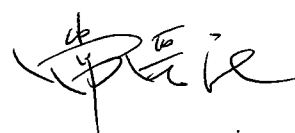
签字日期: 2009 年 6 月 15 日

学位论文版权使用授权说明

本学位论文作者完全了解中国科学院新疆理化技术所有关保留、使用学位论文的规定。特授权中国科学院新疆理化技术研究所可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索,并采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编,以供查阅和借阅。同意研究所向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

学位论文作者签名: 靳先静

导师签名: 

签字日期: 2009 年 6 月 15 日

签字日期: 2009 年 6 月 15 日

**Preparation and microwave sintering of
 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ thermistor materials**

**Dissertation Submitted to
Xinjiang Technical Institute of Physics and Chemistry
Chinese Academy of Sciences**

In partial fulfillment of the requirement

**For the degree of
Master of Engineering**

by

JIN Xianjing

(Materials Physics and Chemistry)

Dissertation Supervisor: Professor CHANG Aimin

June, 2009

摘要

采用 Pechini 法和氧化物法制备了均匀性好的 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏电阻材料, 并对材料进行微波烧结研究, 以期获得低 B 值、高精度、宽温区 NTC 热敏电阻, 并采用多种检测手段对样品进行了分析和表征, 同时探讨了微波烧结的机理, 为高互换精度热敏电阻器的研制奠定基础。得到以下结论:

(1) 采用 Pechini 法制备了 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 材料, 经微波煅烧、压制成型后进行微波烧结, 并测试元件的电学性能。由实验结果可知: 微波降低了煅烧温度, 最佳温度为 650°C ; 粉体比常规煅烧的颗粒粒径细小且分布均匀; 1000°C 下微波烧结能够获得微观结构均匀的致密陶瓷体 (相对密度为 96.61%), 元件的 B 值和电阻率 ρ 的均匀性较好, B 值的平均偏差为 0.31%, ρ 的平均偏差为 4.55%, 而常规烧结后元件的 B 值的平均偏差为 1.47%, ρ 的平均偏差为 25.34%; 微波烧结后样品的晶粒电阻率 ρ_b 和晶界电阻率 ρ_{gb} 较大, 分别为 $307.8\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $368.1\Omega\cdot\text{cm}$, 而常规烧结样品的 ρ_b 和 ρ_{gb} 分别为 $241.4\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $277.6\Omega\cdot\text{cm}$ 。

(2) 采用氧化物法制备了 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 材料, 通过比较微波烧结和常规烧结后样品的微观结构和元件的 B 值, 电阻率和复阻抗分布, 得到结论: 相同烧结温度下, 微波烧结提高了陶瓷体的烧结特性和元件的电学性能, 从而提高了元件的均匀性和一致性。

(3) 通过微波烧结机理分析可知: 相同温度下, 微波烧结能增加样品的致密度, 降低样品的孔隙率, 减小晶粒尺寸, 晶粒生长速率由常规烧结的 $1.107\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ 降为 $0.620\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$, 降低烧结活化能, 由常规烧结的 180.4 kJ/mol 降为 119.7 kJ/mol 。

(4) 通过能量散射谱 (EDS) 分析可知, $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷体均由缺铜相 (NiFe_2O_4 和少量 CuMn_2O_4) 和富铜相 (CuO) 组成。

关键词: Pechini 法, 氧化物法, $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$, 微波烧结, 热敏材料

Preparation and microwave sintering of $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$

NTC thermistor materials

JIN Xianjing

Directed by Professor CHANG Aimin

Abstract

In order to obtain the NTC thermistors with small B constant, high accuracy, applied to wide temperature range, uniform $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC thermistor materials were prepared by Pechini method and Oxides method. The crystal structure, phase compositions, morphology, particle size distribution and the electrical properties of the samples were analyzed with TG-DTA, FT-IR, XRD, SEM, Laser Particle Size Analyzer, EDS, four-probe digital multimeter and impedance analyzer. Meanwhile, the mechanisms for the microwave sintering were discussed so as to make a foundation for more NTC thermistors with higher accuracy and uniformity. Some results have been obtained and can be attributed to four parts:

(1) $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ materials prepared by Pechini method were microwave-calcined at different temperatures. The compacted samples were microwave-sintered and then analyzed. The experimental results show that the application of microwave leads to a lower calcining temperature (650°C), small particles with narrow size distribution and ceramics with densified uniform microstructures. Microwave sintering can obtain the components with well uniformity of B constant and resistivity, the deviations of which are 0.31% and 4.55%, respectively. However, the deviations are respectively 1.47% and 25.34% for the conventionally sintered components. From complex impedance analysis, the grain resistivity (ρ_b) and grain boundary resistivity (ρ_{gb}) are respectively $307.8\Omega\cdot\text{cm}$ and $368.1\Omega\cdot\text{cm}$ for the microwave-sintered samples. The ρ_b and ρ_{gb} are respectively $241.4\Omega\cdot\text{cm}$ and $277.6\Omega\cdot\text{cm}$ for conventionally sintered samples.

(2) $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ materials prepared by Oxides method were sintered by microwave and conventional method, respectively. The grain size and pore size

distributions of the bulk were determined to characterize the sinterability of the ceramics. The B constant, resistivity, impedance distributions of the components were also determined to characterize the uniformity of the materials. The experimental results confirm that the sinterability and electrical properties of ceramics are homogenously improved by microwave sintering at the same temperature. Therefore, the uniformity and the consistency of the components are improved.

(3) From the analysis of the mechanism for the microwave sintering, it can be concluded that microwave sintering leads to densified microstructures with low porosity and small grains. The grain growth rate constant decreases to $0.620\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ from $1.107\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ for the conventional sintering process. Moreover, the sintering activation energy decreases to 119.7kJ/mol from 180.4 kJ/mol for the conventional sintering process.

(4) From EDS analysis, it can be concluded that the Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ ceramics mainly consist of poor-Cu phase (NiFe₂O₄ and a little CuMn₂O₄) and rich-Cu phase (CuO mainly).

Key words: Pechini Method, Oxides Method, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄, Microwave Sintering, Thermistor Materials

目 录

第一章 绪论	1
1.1 NTC 热敏电阻简介	1
1.2 NTC 热敏电阻材料的选择	2
1.3 NTC 热敏电阻材料的制备方法	4
1.3.1 氧化物法	4
1.3.2 共沉淀法	4
1.3.3 Pechini 法	5
1.4 陶瓷材料的烧结方法	5
1.4.1 常规烧结	6
1.4.2 微波烧结	6
1.4.2.1 微波烧结的历史与现状	6
1.4.2.2 微波烧结的工作原理	8
1.4.2.3 微波烧结的特点	9
1.4.2.4 微波烧结 MnNiCuFeO 四元系材料	9
1.5 本论文研究目的意义和内容	10
第二章 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的 Pechini 法制备及微波烧结	13
2.1 实验方法	13
2.1.1 实验所用试剂和设备	13
2.1.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏电阻的 Pechini 法制备工艺	13
2.1.2.1 Pechini 法合成 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料	13
2.1.2.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的微波煅烧	14
2.1.2.3 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的微波烧结	14
2.1.2.4 元件的电学性能测试	14
2.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体的表征	15
2.2.1 聚合物前驱体的 TG-DTA 分析	15
2.2.2 粉体的 FT-IR 分析	16
2.2.3 粉体的 XRD 分析	16
2.2.4 粉体的扫描电镜分析	18
2.2.5 粉体的粒度分析	19
2.3 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷体的表征	19

2.3.1 陶瓷体的扫描电镜分析	19
2.3.2 陶瓷体的 EDS 图谱分析	20
2.4 元件的电学性能测试	22
2.4.1 元件的电阻率、B 值	22
2.4.2 元件的复阻抗分析	23
2.5 元件的电学性能与粉体结构之间的关系	24
2.6 本章小结	25
第三章 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 热敏材料的氧化物法制备及微波烧结	27
3.1 实验方法	27
3.1.1 实验所用的试剂及设备	27
3.1.2 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 热敏电阻的氧化物法制备工艺	27
3.1.2.1 氧化物法制备 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 热敏材料	27
3.1.2.2 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 热敏材料的性能测试	28
3.2 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 粉体的测试与表征	29
3.2.1 粉体的 XRD 分析	29
3.2.2 粉体的激光粒度分析	30
3.3 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 陶瓷体的测试与表征	31
3.3.1 陶瓷体的 EDS 分析	31
3.3.2 陶瓷体的 XRD 分析	32
3.3.3 陶瓷体的 SEM 分析	33
3.4 Mn _{0.43} Ni _{0.9} CuFe _{0.67} O ₄ 热敏电阻的电学性能测试	36
3.4.1 热敏电阻的 B 值、电阻率分析	36
3.4.2 热敏电阻的复阻抗分析	37
3.5 本章小结	38
第四章 微波烧结机理的探讨	39
4.1 引言	39
4.2 实验方法	41
4.2.1 实验过程	41
4.2.2 分析与测试过程	41
4.3 微波效应机理的探讨	42
4.3.1 提高致密度	42
4.3.2 降低孔隙率	44
4.3.3 降低烧结活化能	45

4.3.4 降低晶粒生长速率	46
4.4 本章小结	47
第五章 结论及展望	49
参考文献	51
发表文章目录	55
致 谢	56

第一章 绪论

1.1 NTC 热敏电阻简介

NTC (Negative Temperature Coefficient) 热敏电阻是负温度系数热敏电阻的简称,是在工作温度范围内,电阻值随温度的增加而减小的器件,将 Co、Mn、Ni、Cu、Fe 等过渡金属氧化物选择几种成分按照一定比例混合,经过成型烧结后,获得具有很大负温度系数的半导体陶瓷。NTC 热敏半导瓷大多数是尖晶石结构、钙钛矿结构或其他结构的氧化物陶瓷,其中多数含有一种或一种以上的过渡金属氧化物。NTC 热敏电阻广泛应用于稳压、温度补偿、抑制浪涌电流、温度检测以及通讯设备的远程控制等方面。它具有灵敏度高,稳定性好,响应快,价格便宜,易实现远程测量和控制的特点。

热敏材料的性能对热敏电阻元件的电学性能有很大的影响,可以通过改进粉体制备工艺、研磨工艺和烧结工艺参数等方法来获得可靠性、均匀性、一致性好的致密陶瓷体:

(1) 粉体制备工艺的改进

NTC 热敏电阻材料的传统制备方法是采用氧化物法,为了提高粉体材料的均匀性和一致性,可尝试采用湿化学合成方法,如共沉淀法,溶胶凝胶法, Pechini 方法等获得微米级或纳米级的超细粉体材料。这种粉体颗粒由于缺陷多,表面能高,从而会增加烧结活性、降低烧结温度、提高烧结体的致密度,提高了 NTC 热敏电阻的稳定性与一致性。

(2) 粉体研磨工艺的改进

传统的 NTC 热敏电阻材料制备过程中通常采用机械球磨工艺来混合和研磨粉体,但这种球磨法无法获得粒度为亚微米级的超细粉体,而且使用氧化铝球或玛瑙球会使氧化铝或二氧化硅杂质混入到原料中去,影响热敏材料的纯度、性能与可靠性,从而降低了元件的一致性和可重复性。由于热敏电阻材料体系中,微量的掺杂材料对元件的电学性能可能会产生较大的变化,所以保持组分的纯度和均匀掺杂非常重要。生产上基本采用经稳定化处理的尺寸氧化锆球或棒做研磨介质,通过搅拌磨或行

星磨研磨粉体以期获得亚微米尺寸的粉体。对于搅拌磨和行星磨，最终粉体粒度的影响因素主要有：研磨时间，料球比，干磨或湿磨的选择和机器的工作转速等。通过调节球磨工艺参数，可获得尺寸细小且粒度分布窄的粉体。

(3) 粉体烧结工艺的改进

烧结工艺对制备 NTC 热敏电阻元件影响很大，烧结条件略有变化，都会使产品性能发生很大的变化^[1, 2]。NTC 热敏电阻材料在烧结过程中可能经历如下过程：(1) 尖晶石相的生成；(2) 尖晶石相的分解；(3) 烧成；(4) 相转变；(5) 烧结体的致密化。热敏陶瓷的烧结体是一种多相体系，可能含有四方尖晶石、立方尖晶石和部分金属氧化物。例如，根据相关资料^[3, 4]报道，Mn-Co-Ni-O 三元系 NTC 热敏电阻材料在 1000-1200℃ 之间发生了相分解，因此不同烧结温度使得材料的相组成发生了变化，进而影响元件的电学性能。此外烧结过程中升降温速率的不同也会使材料的微观结构发生变化，而微观结构是影响元件电学性能的最重要因素。此外，热敏电阻的可靠性还与氧吸附-脱附和晶格缺陷的活动^[5]有关。

NTC 热敏电阻的基本参数包括标准阻值 R_{25} 、热敏常数 B 、电阻的温度系数 α 等。本文用到的参数主要是标准阻值和热敏常数。下面分别介绍：

(1) 标准电阻 $R_{25}(\Omega)$ ，是指热敏电阻在 25℃ 时的阻值，亦称为额定零功率电阻值。即在 25℃ 温度下，采用引起电阻值变化不超过 0.1% 的测量功率所测得的电阻值。热敏电阻的电阻值与温度的关系为：

$$R = R_0 \exp(E_a/kT) \quad (1.1)$$

R_0 是温度为无穷大时的电阻， E_a 是激活能， k 是 Boltzmann 常数， T 是绝对温度。

(2) 热敏常数 $B(K)$ ，是一个表征 NTC 的电阻值与绝对温度 T 的关系常数，简称为材料常数，定义为： $B = E_a/k$ ， B 值越大，灵敏度越高。 B 值按下式计算：

$$B = \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{R_1}{R_2} \quad (1.2)$$

R_1 和 R_2 分别为在 T_1 和 T_2 温度下测量的电阻值。

1.2 NTC 热敏电阻材料的选择

热敏电阻应用的领域非常广阔，但在不同领域需要的电性能参数（室温电阻率

$\rho_{25^\circ\text{C}}$, 热敏常数 B 值等) 一般不同, 有时差别较大。为了获得阻值, B 值范围较宽的热敏电阻, 通常采用三元或四元过渡金属复合氧化物体系, 通过调节各金属离子的相对含量来实现电性能参数的调节。

表 1.1 三、四元系 NTC 热敏材料^[12]

材料系	电导率 σ_{20} 范围 ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)	激活能 $\Delta E/\text{eV}$	特性常数 B/K	组分配比范围
Mn-Co-Ni	$1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-4}$	0.25~0.30	2900~3480	$30\% < \omega_{\text{Mn}} < 50\%; 25\% < \omega_{\text{Cu}}$
Mn-Co-Ni	$1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-3}$	0.20~0.26	2320~3000	$40\% < \omega_{\text{Mn}}; 20\% < \omega_{\text{Cu}}$
Mn-Cu-Ni	$1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-1}$	0.10~0.20	1160~2320	$30\% < \omega_{\text{Mn}}; 20\% < \omega_{\text{Cu}}$
Mn-Ni-Fe	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	0.26~0.34	3000~4000	$33\% < \omega_{\text{Mn}}; 25\% < \omega_{\text{Ni}}$
Mn-Co-Fe	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	0.26~0.34	3000~4000	$25\% < \omega_{\text{Mn}}; 33\% < \omega_{\text{Co}}$
Mn-Cu-Fe	$10^{-1} \sim 10^{-3}$	0.26~0.34	3000~4000	$20\% < \omega_{\text{Mn}}; 33\% < \omega_{\text{Cu}}$
Mn-Co-Ni-Fe	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	0.26~0.34	3000~4000	$50\% > \omega_{\text{Fe}}; 33\% < \omega_{\text{Mn}}$
Mn-Co-Ni-Cu	$10^{-1} \sim 10^{-2}$	0.17~0.26	2000~3000	$30\% > \omega_{\text{Cu}}; 33\% < \omega_{\text{Mn}}$
Mn-Ni-Fe-Cu	10^{-1}	0.17	2000	$17\% > \omega_{\text{Cu}}; 20\% > \omega_{\text{Fe}}$
Mn-Co-Fe-Cu	$10^{-2} \sim 10^{-3}$	0.22~0.26	2500~3000	$17\% > \omega_{\text{Cu}}; 30\% > \omega_{\text{Fe}}$
Cu-Fe-Ni	$10^{-4} \sim 10^{-6}$	0.17	2000	$30\% < \omega_{\text{Cu}}; 17\% < \omega_{\text{Fe}}$
Co-Fe-Ni	$10^{-6} \sim 10^{-8}$	0.34~0.6	4000~7000	$30\% > \omega_{\text{Co}}; 30\% < \omega_{\text{Ni}}$
Cu-Fe-Co	$10^{-3} \sim 10^{-5}$	0.26~0.34	3000~4000	$30\% > \omega_{\text{Co}}; 17\% < \omega_{\text{Cu}}$

NTC 热敏电阻材料一般采用 Mn-Ni, Mn-Co, Mn-Fe 等二元材料体系, 或采用三元材料体系, 如: Mn-Co-Ni, Mn-Co-Fe, Mn-Co-Cu 和 Mn-Ni-Fe 等, 其材料常数 B 值一般为 3000~7000K。当材料体系中加入铜元素时, 材料的电阻率 ρ 和材料常数 B 均会降低。为了获得低 B 值的热敏电阻, 通常采用三元体系的 Mn-Co-Cu 和 Mn-Ni-Cu, 甚至四元体系的 Mn-Ni-Co-Cu 等^[6]。然而, 含铜热敏电阻在高温下老化现象严重^[7]。研究发现在含铜的锰酸盐热敏电阻中掺入钡, 锂, 硅等元素在一定程度上可提高热敏电阻的稳定性^[8-10]。这些掺入的元素通常以第二相形式存在, 这样会在一定程度上降低热敏电阻的电学性能一致性。

铁元素具有一些特殊性,如易变的价态,在尖晶石中的次晶格(A位和B位)中的灵活占位属性,在铁氧体中形成亚铁磁有序等,在电子陶瓷中表现出丰富多彩的电性能和磁性能^[11]。因而,可在Mn-Ni-Cu三元材料体系中加入适量的铁元素,从而获得理想的电阻率 ρ 和B值。同时根据不同的设计参数,选用不同成分比例的配方,其原则参照表1.1。

1.3 NTC 热敏电阻材料的制备方法

目前,制备NTC热敏电阻的主要方法有氧化物法、共沉淀法和Pechini法等。

1.3.1 氧化物法

氧化物法是传统的制备NTC热敏电阻材料的方法。一般采用将金属氧化物机械混合,球磨后得到所需粉体的技术(简称球磨法)。球磨初期由于颗粒尺寸大,粒径减小迅速,原因是球磨初期,固体颗粒内部存在大量缺陷,在外力作用下,固体的强度有所降低,颗粒很容易疲劳破坏并沿着结构最薄弱处碎裂。随着球磨时间增长,颗粒尺寸减小,强度不断增大,粒径的减小非常缓慢。球磨后期,颗粒粒径分布处于动态平衡。粒径基本不随时间发生变化。因此,在不改变球磨工艺的情况下,氧化物法很难得到粒度小于1 μm 的超细粉体。但是,该方法的操作工艺简单,成本较低,适用于大规模生产。

1.3.2 共沉淀法

共沉淀法是一种常用的液相合成粉料的方法,是指在含有多种金属离子(如Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺等)的混合盐溶液中加入沉淀剂(如NH₄HCO₃, NH₃·H₂O等),使所有离子一起沉淀的方法。为了获得均匀的沉淀,通常是将含多种阳离子的盐溶液缓慢加入至过量的沉淀剂中并进行剧烈搅拌,尽量使各组份按比例同时沉淀,从而得到较均匀的沉淀物,将这些沉淀物干燥后得到粉体的前驱体,然后经过热分解、煅烧就成为陶瓷用粉体。影响共沉淀反应平衡的因素,有温度、压力、浓度、沉淀颗粒大小以及晶体的结构等。它是制备含有两种以上金属元素的复合氧化物的重要方法。

目前,共沉淀法被广泛用于制备热敏材料、铁氧体、荧光材料等功能陶瓷的超微细粉体或纳米粉体。常用的液相合成粉料的方法,包括单相共沉淀法和混合物共沉淀法。共沉淀法与氧化物法相比,制备的粉体性能有所提高,但是在沉淀过程中容易产

生部分离子的流失,从而使得粉体组分偏离原始化学计量比,并且粉体容易出现硬团聚,分散性差。

1.3.3 Pechini 法

Pechini 法是一种化学合成粉体的方法,是基于某些弱酸(如柠檬酸)能与某些金属阳离子发生螯合反应形成螯合物,该螯合物可与多羟基醇(如聚乙二醇)发生酯化反应和聚合反应形成固体聚合物树脂。由于金属离子与有机酸发生化学反应而均匀地分散在聚合物树脂中,故能保证原子水平的混合,有效保证化学计量比,可得到组分精确可控的超细氧化物粉末,该粉末表面活性高,可降低烧结温度。

该方法适于制备一致性和均匀性好的多组分粉体,但也存在一些不足之处,比如,反应步骤相对较多,工业化大规模生产时,控制因素相对较多,操作上要求较高。

NTC 热敏电阻的众多制备方法各有优缺点,本文从成本和工艺设备的角度考虑,采用了氧化物法、Pechini 法两种制备方法。第二、三章将具体介绍 Pechini 法、氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏电阻材料的工艺及其结果分析。

1.4 陶瓷材料的烧结方法

烧结是指高温条件下,坯体表面积减小,孔隙率降低、机械性能提高的致密化过程。烧结的主要目的是把颗粒系统转变成为一个致密的陶瓷体,体系由高能态向低能态过渡。因此烧结前,颗粒系统具有的过剩表面能越高,该过渡过程就越容易,它的烧结活性就越大。烧结过程包括三个阶段:(1) 初期为粘结剂等有机添加剂的氧化、挥发过程,颗粒之间形成接触和烧结颈长大;(2) 烧结中期随着烧结温度升高,原子扩散加剧,孔隙缩小,颗粒间由点接触转变为面接触,连通孔隙闭合,孔洞圆滑、收缩,烧结体致密化;(3) 烧结后期,晶界上的物质不断扩散到孔隙处,使部分孔隙逐渐消除。小颗粒间率先出现晶界,晶界移动,晶粒长大。

烧结最重要的标志是制品显微结构的变化。对一些传统陶瓷材料,显微结构的变化主要是颗粒间桥联、接合、聚结并使样品获得一定强度,但样品烧结过程中一直是多孔的,即基本上无致密化作用。多数情况下,样品在烧结过程中产生收缩,致密度提高和孔隙率下降。尤其对现代的陶瓷材料,烧结体的致密度、晶粒生长、晶界形成及其性质,缺陷的形成及其性质等等,是显微结构状况的重要参数。

迄今为止,陶瓷材料烧结方法的种类很多,有常规烧结、热压烧结、等离子体烧结、微波烧结、爆炸烧结以及其他烧结方法^[13-16]。这里只介绍本文采用的常规烧结和微波烧结。

1.4.1 常规烧结

常规烧结方法是指常压下,通过将发热体产生的热量由辐射、对流、热传导等方式作用于样品使其加热并达到致密化的一种方法。该方法使用电加热炉加热,是在窑烧法的基础上发展起来的。其加热原理一般为电阻发热。电加热炉也可分为间歇式和连续式两种。由于受样品尺寸的限制,电加热间歇炉内容积一般难以达到窑的容积,但由于其操作灵活简便、适用范围广等特点,被广泛应用于实验室的研究和工厂的小批量生产。连续式炉往往根据制品特点专门设计,适用于某一特定产品的大规模化生产。

常规烧结不仅操作简单,而且适用于不同形状、大小物件的烧结,便于控制温度。可通过改变输入电流、输入电压的大小控制炉的温度和升降温速率。正由于无压烧过程中,对烧结致密化过程的控制手段只有温度及升降温速率两个参数,故对烧过程中样品的致密化过程、晶粒生长、晶界性质等研究最具意义,研究的最为活跃,形成了许多相关烧结理论。但是粉体颗粒的性质、素坯的压紧密度对常规烧结的样品性能有很大的影响,因而使用这种烧结方法,要获得高密度、晶粒细、可控缺陷的良好烧结体,必须对整个粉料制备与表征、成型过程和烧结过程作详细研究。

1.4.2 微波烧结

微波烧结是用微波辐照代替传统的加热方式,均匀混合的物料或预先压制成型的素坯通过自身对微波能量的吸收(或介质损耗),产生整体加热至烧结温度而实现致密化的方法。

1.4.2.1 微波烧结的历史与现状

微波是一种高频电磁波,其频率范围为 0.3~300GHz。在微波烧结技术中使用的频率主要为 2.45GHz。上世纪 50 年代美国的 Von Hippel 在材料介质特性方面的开创性研究为微波加热的应用奠定了基础^[17]。微波用于材料的研究始于 1968 年,由美国的 Tinga W. R. 等人^[18]提出了陶瓷材料的微波烧结。到 20 世纪 70 年代中期,法国的

Badot 等人开始对微波烧结技术进行系统的研究。20 世纪 80 年代中后期微波烧结技术被引入到材料科学领域,逐渐发展成为一种新型粉末冶金快速烧结技术^[19]。微波烧结以其特有的节约成本,降低能耗,节省时间,均匀加热等优点,得到了发达国家政府、工业界和学术界的广泛重视,我国也于 1988 年将其纳入“863 计划”。在此期间,主要探索和研究了微波烧结理论,微波烧结装置系统优化设计和材料烧结的最佳工艺,材料介电参数测试,微波与材料之间相互作用机制,材料在微波场中的温度分布,以及电磁场和温度场计算机数值模拟等,烧结了许多不同类型的材料。在国外,微波烧结也已进入产业化阶段,其中美国已具有生产微波连续烧结设备的能力,其对象主要针对硬质合金, Al_2O_3 , ZrO_2 , 钙钛矿结构的陶瓷材料等。

微波技术具有独特的加热原理,利用微波直接与物质(分子、离子)相互作用,利用材料的介电损耗使样品直接吸收微波能量从而得以加热烧结陶瓷材料,较常规烧结具有加热速度快,均匀加热,节省时间和成本等优点^[20]。

根据材料与微波之间的相互作用,可以将材料分为三大类:

(1) 微波反射材料,主要是块体金属与合金,例如黄铜等,可利用这类材料制成微波导航器;

(2) 微波透射材料,主要是 SiO_2 、锆石、部分玻璃和陶瓷、聚四氟乙烯等,这些材料可以透射微波,即不吸收微波能,可用作烹饪或实验的用具和容器;

(3) 微波吸收材料,主要是过渡金属氧化物等,它们能有效地吸收微波的能量并得以迅速加热,因此可以利用微波加热的方式进行加热。

微波烧结在材料科学领域中的应用越来越受到人们的关注,许多人利用微波技术对陶瓷材料如: SiO_2 、 B_4C 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、尖晶石型氧化物,氮化硅,压电陶瓷等进行微波烧结获得了微观结构均匀细小的陶瓷体^[21-28]。此外,还有对 CoMnNi 系 NTC 热敏材料, BaTiO_3 系 PTC 材料, ZnO 掺杂系电压敏材料, LaCrO_3 基复合材料等氧化物电子陶瓷进行微波烧结的报道^[29],烧结样品无热应力开裂并成瓷均匀致密。

迄今,国内外利用微波烧结 NTC 热敏电阻材料的研究相对较少。巫峻^[30]利用微波对 CoMnNiO 电子陶瓷粉体进行烧结,得到致密的陶瓷体,微波烧结的晶粒明显小于常规烧结样品的晶粒。常爱民等^[29]利用微波烧结技术烧结二元,三元,四元系氧化

物的负温度系数热敏电阻材料, 最终得到的热敏电阻陶瓷晶粒细小、致密; 实现了大尺寸 ($\Phi 50\text{mm}$) NTC 热敏陶瓷均匀无开裂成瓷的微波烧结, 并由于材料一致性的提高而提高了高精度元件的成品率^[31]。赵青等人^[32]用微波烧结技术实现了 $\Phi 90\text{mm}$ 的大尺寸 Mn-Ni-Fe 氧化物负温度系数热敏电阻陶瓷的均匀无开裂微波烧结。

1.4.2.2 微波烧结的工作原理^[20, 33]

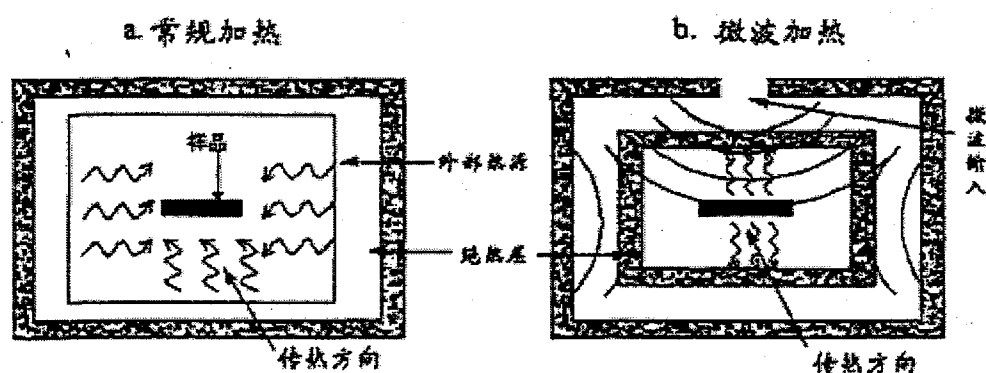


图 1.1 常规加热与微波加热的不同模式

微波加热的原理与常规加热方式不同, 微波加热是依靠介质材料在微波场中的介电损耗产生整体加热, 热量产生于材料内部而非来自外部加热源, 即材料本身成为加热源。由于这种内部的体加热, 使得陶瓷材料内部的温度高于外部温度。陶瓷材料放入微波场中, 其中的极性分子就引起极化, 如原子极化、偶极子转向极化、界面极化和电子极化等。极化过程中极性分子由原来的随机分布状态转向依照电场的极性排列取向, 由于微波电磁场的频率很高, 随着交变电磁频率的不断变化, 分子的取向也在不断变化, 但材料内部的介质极化过程无法跟随外电场的快速变化, 极化强度矢量会滞后于电场强度矢量一个角度, 从而产生了与电场同相的电流, 构成了材料内部的耗散。在微波波段, 主要是偶极子转向极化和界面极化产生的吸收电流构成材料的功率耗散。

常规加热过程中, 样品表面首先被加热, 然后热量通过辐射对流等方式加热样品。而在微波烧结中, 由于材料可内外均匀地整体吸收微波能并被加热, 使得处于微波场中的被烧结物内部的热梯度和热流方向与常规烧结时相反, 如图 1.1 所示。

微波可以实现快速均匀加热而不会引起试样开裂或在试样内形成热应力, 更重要

的是快速烧结可使材料内部形成均匀的微观结构和致密的陶瓷体,从而改善材料的性能。此外,由于材料内部不同组分对微波的吸收程度不同,因此可实现选择性烧结,从而制备出具有新型微观结构和优良性能的材料。

1.4.2.3 微波烧结的特点

微波烧结具有许多常规烧结无法实现的优点,如加热和烧结速度快、改善材料的显微结构、样品烧结均匀等。

(1) 极快的加热和烧结速度:传统加热是通过试样由表及里的热传导来达到温度均匀。微波加热是材料整体被加热,升温速度快,从而大大缩短了烧结时间,尤其是对一些陶瓷材料的烧结过程,常规烧结需几天甚至几周的时间,而用微波烧结仅需几个小时甚至几分钟,极大地提高了能源的利用率,一般微波能转变成热能的效率可达80~90%。

(2) 改进陶瓷材料微观结构和性能:由于微波烧结的快速加热,避免了烧结过程中陶瓷材料晶粒的异常长大,最终可获得微观结构细小均匀的陶瓷体。

(3) 样品烧结均匀:当用常规烧结加热时,点火引燃总是从样品表面开始,燃烧波从表面向样品内部传播最终完成烧结反应。而采用微波辐射时则情况不同,由于微波有较强的穿透能力,能深入到样品内部,沿径向从里向外传播,这就能使整个样品几乎是被均匀地加热,最终完成烧结反应。微波烧结在样品中产生的温度梯度 (dT/dt) 比传统点火方式小得多。换句话说,微波烧结过程中烧结波的传播要比常规烧结方式均匀得多。因此对于一些高质量要求的烧结,如陶瓷,硅片等微波烧结具有重要的研究意义和价值。

(4) 独特的加热机制:微波烧结过程中,材料升温不仅取决于微波系统特性如频率等,还与材料的介电损耗等因素有关。材料升温过程中,低温时介电损耗低,故升温速度慢,达到一定温度时,介电损耗越高升温速率越快,一般平均速率约 $500^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

(5) 选择性烧结:对于多相混合材料,由于不同介质吸收微波的能力不同,产生的耗散功率和热效应也不同,可利用这一点对复合材料进行选择性烧结,研究新的材料和得到材料的更佳性能。

1.4.2.4 微波烧结 MnNiCuFeO 四元系材料

NTC 热敏电阻材料的微观结构 (尤其是相组成和晶粒尺寸) 对元件的性能有很大的影响, 微观结构均匀的致密陶瓷体能够获得均匀性和一致性优良的热敏电阻元件。陶瓷材料的传统烧结可以通过提高烧结温度得到致密的陶瓷, 但是由于 Ostwald 熟化会导致晶粒长大^[24], 并造成孪晶以及晶粒间第二相杂质的析出。抑制晶粒生长的方法有(1) 固溶体中加入晶粒生长抑制剂; (2) 使固溶体生成离散的第二相或杂质相, 其在烧结过程中不与主晶相形成液相, 阻碍晶界移动, 从而抑制晶粒长大; (3) 高压致密化; (4) 放电等离子烧结等^[34]。但上述技术由于成本高或得到的材料性能仍有缺陷问题, 没有得到广泛应用。因此需要优化初始材料的粒度分布和晶粒大小, 优化烧结工艺获得微观结构均匀的致密陶瓷体。

众所周知, 微波烧结能提高陶瓷的宏观机械性能^[35], Mn-Ni-Cu-Fe-O 四元系热敏电阻材料作为一种微波吸收材料, 可以通过微波均匀烧结使元件达到更佳的性能。王绍钢^[12]通过对 Mn-Ni-Cu-Fe-O 四元系热敏电阻材料的常规烧结的研究得出: 该材料的烧结温度敏感范围为 1080℃~1100℃; 1100℃烧结后的晶体结构发育最完善, 晶界明显, 形状为八面体、四面体或者单斜相; 1100℃烧结后的样品的密度最高。但是常规烧结工艺费时, 生坯直径不能过大, 否则烧结后样品的均匀性较差, 尤其是坯体内部不容易烧透, 从而热敏元件的径向分布一致性差, 成品率降低。为了得到低 B 值、均匀性、一致性好的 NTC 热敏电阻材料, 本文对 Mn-Ni-Cu-Fe-O 系 NTC 热敏电阻材料进行微波烧结, 研究微波烧结后对粉体的相组成, 显微结构产生的影响以及对烧结后陶瓷体的微观结构, 电学性能产生的影响。

1.5 本论文研究目的意义和内容

研究目的意义: 目前国内生产的热敏电阻器属于非互换型的, 其 B 值偏差一般为±10%, 为了提高精度, 使用前每只元件都需要进行标定。我国高新技术工程的发展对电子元器件的精度和互换性提出了越来越高的要求。尤其是低 B 值 (如 2000K 左右) 和具有相应电阻率的 NTC 热敏电阻存在精度低、均匀性和一致性不好的问题。因此, 选择配比为 Mn:Ni:Cu:Fe = 0.43:0.9:1:0.67 (摩尔比) 的 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏电阻材料作为研究对象, 并对材料进行微波烧结, 以期解决上述问题。

本文主要研究内容为: 利用氧化物法和 Pechini 法制备粒度分布窄的 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 系 NTC 热敏电阻材料, 利用微波烧结陶瓷快速和温度较低的特

点, 代替传统的常规烧结工艺获得微观结构均匀细小的热敏陶瓷体, 并且探讨了微波烧结的机理。

第二章 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的 Pechini 法制备及微波烧结

Pechini 法可以制备出高一致性、成分均匀的超微细粉体, 该粉体可以降低材料烧结温度, 烧成的陶瓷体材料成分均匀、致密度高 (接近理论密度)、相结构趋于均匀稳定。采用该法制备的纳米粉体材料, 经半导体工艺加工成热敏电阻, 具有高精度、互换性、高稳定性等特点, 从而提高产品的成品率。

2.1 实验方法

2.1.1 实验所用试剂和设备

所用原料如表 2.1 所示, 所用设备主要为 77-5 型恒温磁力搅拌器、AL204 电子天平、WG2003 台式干燥箱、LABUY-101LHT 超声清洗仪、MFM-863 II 型多模腔微波烧结炉 (沈阳金属所研制, 2.45GHz)、立体烧结炉等。

表 2.1 实验使用的原料

原料名称	生产厂家	质量分数(%)	级别
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	天津市大茂化学试剂厂	50	分析纯
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	天津市大茂化学试剂厂	98	分析纯
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	天津市东丽区天大化学试剂厂	99.5	分析纯
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	天津市大茂化学试剂厂	98.5	分析纯
柠檬酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)	天津市大茂化学试剂厂	99.5	分析纯
乙二醇 ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$)	西安化学试剂厂	99.8	分析纯

2.1.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏电阻的 Pechini 法制备工艺

2.1.2.1 Pechini 法合成 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料

以 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 为原料, 配比为 $\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Fe} = 0.43:0.9:1:0.67$ (摩尔比), 采用 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 为螯合剂, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ 为聚合剂, 金属原子: 柠檬酸: 乙二醇 = 1:2:2 (摩尔比)。将金属盐溶于去离子水中, 室温下搅拌形成均匀的溶液, 然后依次加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 边搅拌边加热到 90°C , 进行

络合配位反应获得溶胶, 经 130℃ 下烘干 24h 得到干凝胶。将凝胶研磨 1h 于 500℃ 下进行热分解。分别用 NETZSCH STA 449C 综合热分析仪、BIO-RAD FTS165 傅里叶变换红外透射光谱仪对聚合物前驱体进行分析。

2.1.2.2 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏材料的微波煅烧

将金属氧化物研磨 4h 后分为相等的 4 份, 放入微波炉中煅烧。煅烧过程中, 升降温速率为 6℃/min, 分别升温至 650℃、750℃、850℃, 恒温 30min, 然后降温至 400℃, 关闭微波源自然降温; 而常规煅烧升降温速率为 1-2℃/min。

分别用 Mac Science M18XHF22-SRA X 射线衍射仪 (CuK α 辐射, $\lambda=1.5418\text{\AA}$, $2\theta=10-90\text{degrees}$) 对煅烧后的粉末进行物相分析; 用 LEO1430VP 扫描电镜和 Mastersizer2000 激光粒度分析仪对粉末进行形貌分析和粒度分布分析。

2.1.2.3 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏材料的微波烧结

将煅烧后粉末研磨 2 小时, 压成直径为 5mm、厚度为 2mm 的圆片, 置于微波炉中烧结。烧结过程中采用两段升降温速率模式, 第一段升温速率为 8℃/min 到 900℃, 第二段升温速率采用 4℃/min 至 1000℃后保温 0.5h。采用此模式的原因是避免热失控现象^[24]。为了与微波烧结作对比, 将相同尺寸的圆片置于常规立体烧结炉中进行烧结, 升降温速率为 2℃/min, 1000℃保温 0.5h。

采用 LEO1430VP 扫描电镜对烧结后陶瓷体进行形貌分析; 利用 OXFORD-2000 型能量色散谱仪对烧结后陶瓷体进行微区元素分析。

2.1.2.4 元件的电学性能测试

将烧结后的陶瓷圆片, 经过超声清洗、烘干, 正反面涂覆银-钯浆电极, 于 850℃ 下烧电极进行金属化。经过涂、烧电极以后的圆片, 可以直接进行电学性能测试。

在恒温油槽中, 使用 CM3900 数字万用表测量 25℃、50℃ 温度下的电阻值 R_1 、 R_2 。B 值由式 (1.2) 计算得到。

采用 HP4194A 型低频阻抗分析仪, 测量样品复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' , 测试电压为 50mV, 测量频率范围为 $100\sim4\times10^7\text{Hz}$, 数据收集和整个测量过程的控制由计算机自动完成。Pechini 法制备 NTC 热敏电阻材料的工艺流程如图 2.1 所示。

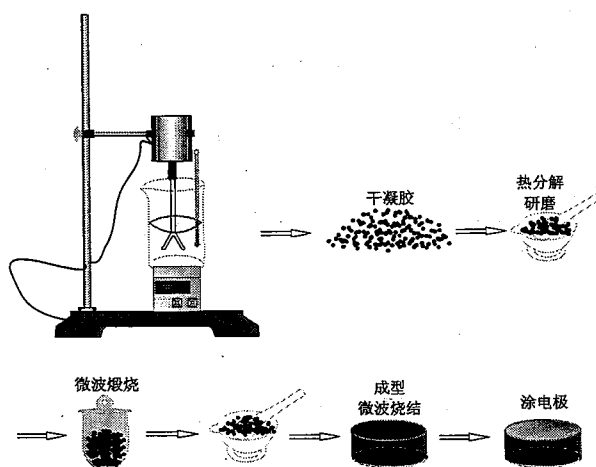


图 2.1 Pechini 法制备 NTC 热敏电阻材料的工艺流程

2.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体的表征

2.2.1 聚合物前驱体的 TG-DTA 分析

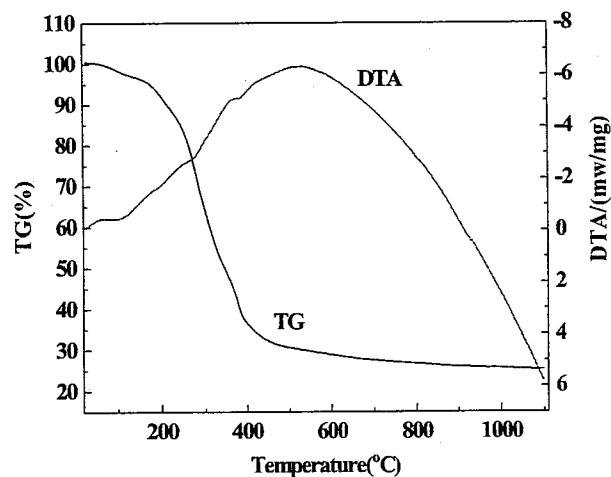
图 2.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 聚合物前驱体的 TG-DTA 曲线

图 2.2 是 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 的聚合物前驱体的 TG-DTA 曲线，样品在空气中从室温加热到 1100℃。由 DTA 曲线可以看到，在 108℃ 和 200℃ 处各有一吸热峰，分别对应于水分的挥发和结晶水的失去，由 TG 曲线，200℃ 之前大约 8% 的质量损失。DTA 曲线上 400℃ 附近有一吸热峰，对应于有机物的分解，TG 曲线上 200~400℃ 温度范围内伴随着 52% 的质量损失，在 500~1000℃ 温度范围内几乎无质量损失，但

在 DTA 曲线上有一宽的放热峰，对应于氧化物晶体的形成。

2.2.2 粉体的 FT-IR 分析

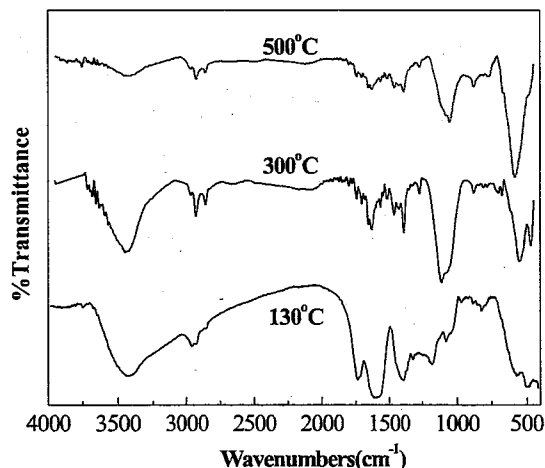


图 2.3 样品在不同温度加热后的傅里叶红外透射谱

图 2.3 是 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体在不同温度热分解后的傅里叶红外透射谱。对于 130℃干燥后得到的凝胶，波数在 3450 cm⁻¹ 时，属于羟基 O-H 伸缩振动的特征峰；1700cm⁻¹ 附近的特征峰对应于 C=O 的伸缩振动；1600 cm⁻¹ 附近的特征峰对应于 N=O 的伸缩振动；而在 1076cm⁻¹ 的特征峰对应于醇的 C-O 伸缩振动；500-900cm⁻¹ 的特征峰对应于金属原子与氧原子所形成的共价键的振动。300℃热分解后的样品仍然含有 O-H, N=O, C-O 等官能团，说明有机物尚未分解完全。500℃热分解后的样品有机官能团基本消失，仅对应于金属原子与氧原子所形成的 500-900cm⁻¹ 特征峰较强，说明有机物分解完全得到金属氧化物。因此，500℃是热分解的最佳温度点。

2.2.3 粉体的 XRD 分析

由 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体经 500℃、650℃、750℃、850℃下微波煅烧的 XRD 图谱 (图 2.4-(a))，可以推断煅烧过程中不同温度段产生的物相。对于 MnO₂，Ni₂O₃，CuO 和 Fe₂O₃ 的混合体系，MnO₂ 和 Ni₂O₃ 是高介电损耗物质，具有很强的吸收微波的能力，能够快速升温反应生成 NiMn₂O₄ 立方尖晶石结构，经微波辐照一段时间后，CuO 和 Fe₂O₃ 快速升温^[33]，但是 500℃下还未达到反应温度，因此未完全形成尖晶石相，当温度上升至 650℃，出现了 NiFe₂O₄ (2θ=43.46°, 62.93°) 和 MnFe₂O₄ (2θ= 41.34°

等) 对应的峰。温度达到 850°C 时 MnFe_2O_4 的特征峰 (41.34° 等) 消失, 说明 MnFe_2O_4 分解形成了 Mn_2O_3 , Fe_2O_3 以及少量的 Fe_3O_4 , 由于 MnFe_2O_4 含量较少, 在图谱上没有明显的 Mn_2O_3 和 Fe_2O_3 衍射峰。

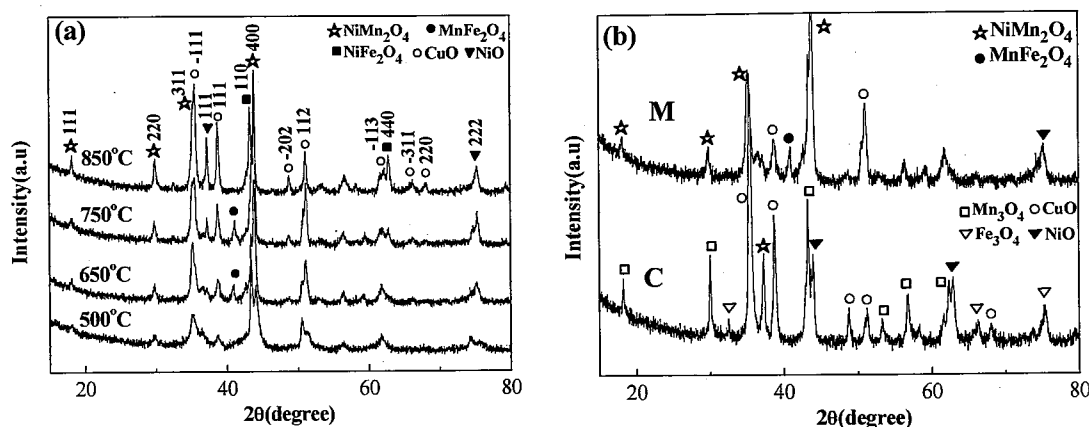


图 2.4 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体的 XRD 图谱

(a) 不同温度下微波煅烧; (b) 650°C 下微波煅烧(M)与常规煅烧(C)

表 2.2 不同温度微波煅烧后粉体的组成和平均晶粒度分析

样品	煅烧温度($^\circ\text{C}$)	相分析	最强衍射峰 相对强度	平均晶粒 度(nm)
1	650	MnFe_2O_4 , NiMn_2O_4 (立方尖晶石), Mn_3O_4 , CuO	53.75	16.07
2	750	MnFe_2O_4 , NiMn_2O_4 (立方尖晶石), NiO , CuO	38.47	18.30
3	850	NiFe_2O_4 , NiMn_2O_4 (立方尖晶石), NiO , CuO	45.48	23.87

利用 Jade 软件计算粉末中尖晶石相最强衍射峰的相对强度, 表征其在样品中的含量, 如表 2.2 所示, 650°C 时形成了最高含量的尖晶石结构, 晶粒尺寸小, 煅烧温度继续升高, 粉体尖晶石含量降低同时晶粒尺寸增加。因此, 本文采用 650°C 作为微波煅烧的温度点。

由 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体在 650°C 下微波煅烧 (图 2.4-(b) M 段) 与常规煅烧 (图 2.4-(b) C 段) 的 XRD 图谱相分析可知, 650°C 下常规煅烧后, 相组成为金属氧化物和少量的 NiMn_2O_4 尖晶石结构, 说明 650°C 下常规煅烧氧化物仍未充分反应, 在微波场下, 由于微波效应的存在降低了反应温度^[36, 37], 得到了比较完善的尖晶石结构和部分金属氧化物形成的固溶体。因此微波煅烧形成尖晶石结构的温度比常规煅烧的温

度低。

2.2.4 粉体的扫描电镜分析

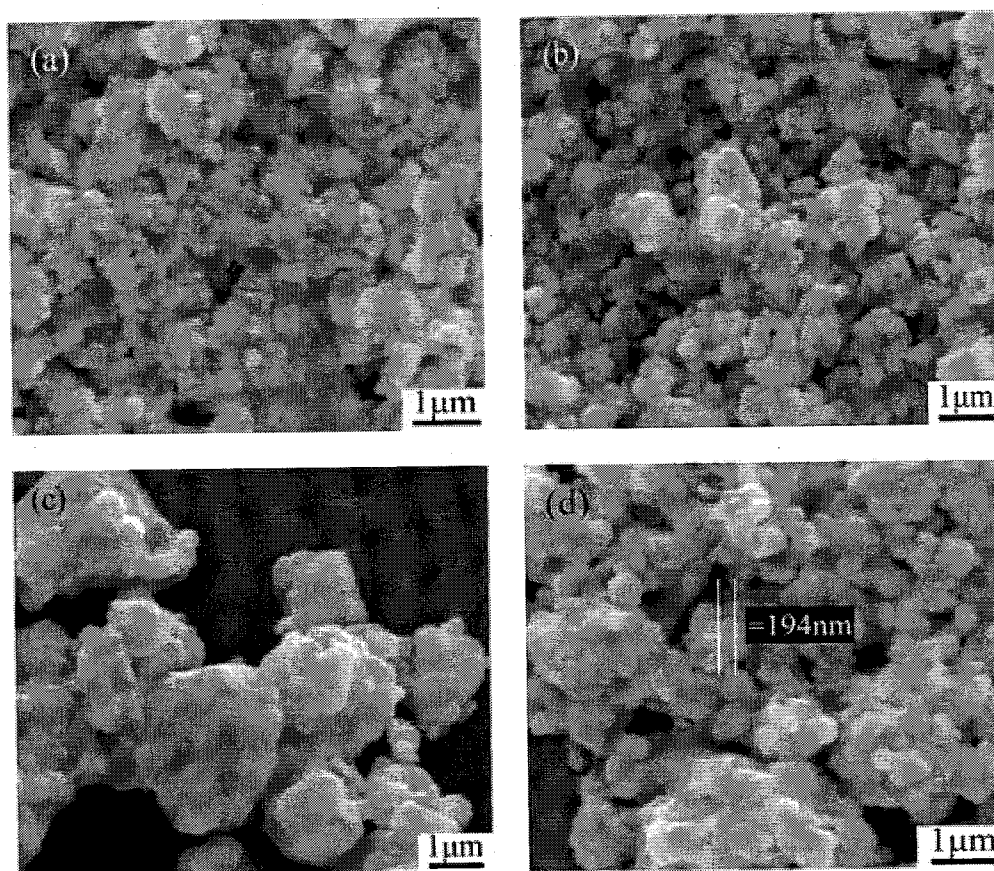


图2.5 样品经(a)650℃, (b)750℃, (c)850℃下微波煅烧和(d)650℃常规煅烧后的扫描电镜照片

图 2.5 是样品分别在 650℃、750℃、850℃微波煅烧和 650℃常规煅烧后的扫描电镜照片。由图 2.5-(a)、(b)可观察到样品在 650℃、750℃微波煅烧后颗粒尺寸分别在 90-150nm、230-260nm 之间,当煅烧温度增加至 850℃时,如图 2.5-(c) 所示,颗粒度增加至 1.5μm。比较(a)和(d)图可知 650℃微波煅烧后颗粒尺寸较小且分布比较均匀,而常规 650℃煅烧颗粒较大且分布不均匀,这是由于常规加热是由发热元件通过辐射对流加热样品,而微波加热是依靠介质材料在微波场中的极化损耗产生整体加热,材料可内外均匀地整体吸收微波能并被加热,因此微波煅烧后,材料的颗粒比较均匀。

2.2.5 粉体的粒度分析

图 2.6-(a) 是样品分别在 650°C 、 750°C 、 850°C 微波煅烧后测到的粒度分布图, 2.6-(b) 是样品在 650°C 微波煅烧和常规煅烧后所测到的粒度分布图。由图(a)可知, 对于微波煅烧, 650°C 、 750°C 下粉末的粒度分布分别主要在 $50\text{-}100\text{nm}$ 和 $60\text{-}140\text{nm}$ 之间, 中位径 D_{50} 分别为 64nm 、 65nm ; 当煅烧温度达到 850°C 后, 颗粒显著增大, 粒度分布主要在 $1\text{-}1.6\mu\text{m}$ 之间, $D_{50}=1.426\mu\text{m}$ 。由图(b)可知, 650°C 下微波煅烧的粉体颗粒粒径 ($D_{50}=64\text{nm}$) 比常规煅烧的颗粒粒径 ($D_{50}=100\text{nm}$) 细小且颗粒分布均匀。

这与 XRD 分析、扫描电镜分析得到的结果相近, 但是数值存在一定差异, 原因可能是由于: (1) 粉体存在团聚; (2) 粉体的每个颗粒是由若干晶粒组成; (3) 激光粒度分析是基于 Mie 理论, 假设测量的颗粒是球形, 但是由扫描电镜可以观测出颗粒并非球形。

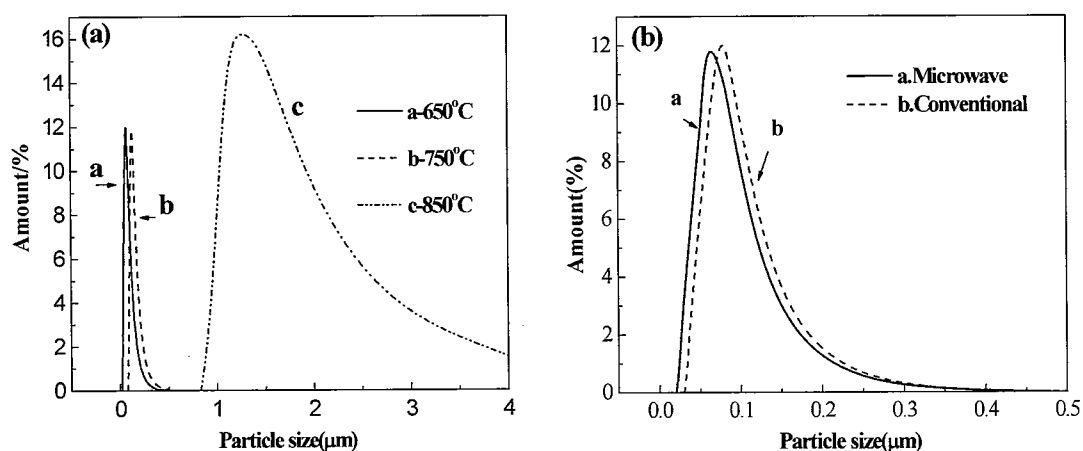


图 2.6 煅烧后粉末的粒度分布 (a) 微波煅烧; (b) 650°C 微波和常规煅烧

2.3 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷体的表征

2.3.1 陶瓷体的扫描电镜分析

图 2.7 为微波煅烧温度为 650°C 的粉体成型后分别经微波烧结和常规烧结陶瓷体断面的扫描电镜照片。可以看出常规烧结后样品的晶粒异常长大, 晶界不明显; 而微波烧结后样品的结构均匀, 晶粒发育紧凑完整, 平均尺寸为 $2.37\mu\text{m}$, 晶界明显。原因是在低温阶段陶瓷材料的晶粒长大主要是表面扩散占主导, 材料升温速率提高, 很快通过了低温阶段, 避免了低温阶段的晶粒长大^[23]; 高温阶段则是晶界和晶格扩散占

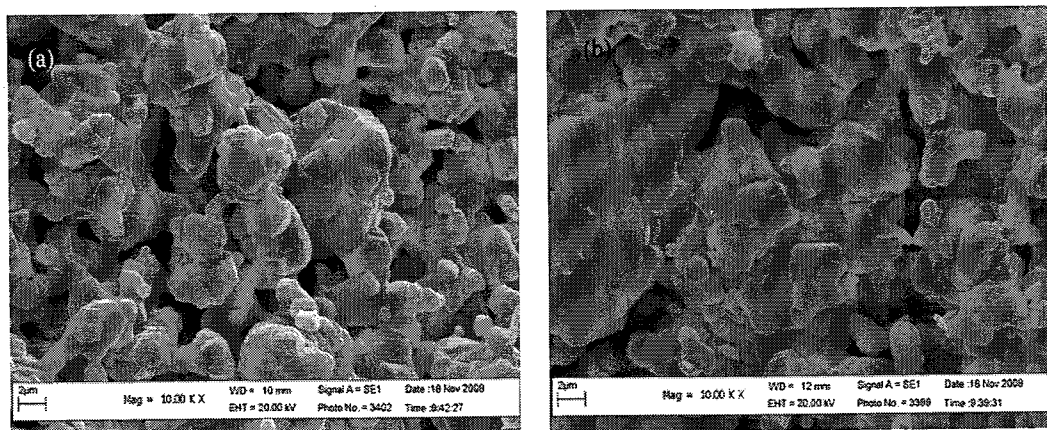


图 2.7 烧结后陶瓷体的扫描电镜照片 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

主导, 微波烧结能够加速原子在晶格间的扩散, 降低烧结驱动力, 抑制晶粒的长大, 而这是常规烧结难以实现的。利用 Image Pro Plus 软件测得微波烧结后陶瓷体的孔隙率为 1.3%; 常规烧结后陶瓷体的孔隙率为 3.4%。根据材料的相分析和 XRD 粉晶衍射数据库 PDF 卡片里单相材料的理论密度, 可得到材料的理论密度为 5.3g/cm^3 , 利用阿基米德法测得陶瓷体的体积密度比上理论密度即可得到相对密度。通过测量计算可得微波烧结的相对密度 (为 96.61%) 比常规烧结的高 (为 89%)。

J. Wang 等^[38]对 ZnO 和 Al₂O₃ 陶瓷微波烧结进行研究, 提出了对材料进行微波辐照过程中, 产生微波效应, 能够提高烧结动力和缩短烧结时间。同样对于 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 体系的微波快速烧结中也存在一定的微波效应, 微波烧结可以促进原子的扩散, 有助于物质充分传递, 使得杂质在晶界上充分偏析, 从而抑制晶界的移动速度, 并使气孔有时间抵达晶界而排除, 从而达到提高烧结致密度的目的。

2.3.2 陶瓷体的 EDS 图谱分析

图 2.8 是样品经微波和常规 1000℃ 烧结后的扫描电镜照片, 由图可知样品均存在两种不同区域, 分别为视野较暗部分 (简称“暗区”, 标为“谱图 1”部分) 和视野较亮部分 (简称“明区”, 标为“谱图 2”部分), 由 EDS 谱图分析图 2.9 和不同区域原子摩尔比统计图 2.10 可知, 明区 (即“light area”) 部分 Mn:Ni:Cu:Fe:O (摩尔比) = 1.1:3.5:40.6:2.8:52, 该部分铜的含量远远高于原材料中铜的原子百分比; 暗区 (即“dark area”) 部分 Mn:Ni:Cu:Fe:O (摩尔比) = 5.5:15.2:6.3:8:65, 该部分铜的含量较低。因此, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC 陶瓷主要由富铜相 (rich-Cu phase) 和缺铜 (poor-Cu

phase) 两部分组成。产生两相的原因是: CuO 熔点较低, 在 1000°C 烧结温度下, 粉末熔化形成液相^[39], 添充孔洞, 分散于陶瓷体内部, 形成了富铜相, 剩余的成分则形成了缺铜相。随着液相流动, 颗粒发生滑动、旋转、重排, 烧结体迅速致密化。液相同时沿颗粒内晶界渗入、熔蚀, 并把单个颗粒“冲离”成更细小的颗粒, 使粉末压坯达到非常致密^[40]。因此 CuO 的存在提高了烧结致密度, 有文献^[12]报道可达到 96%。

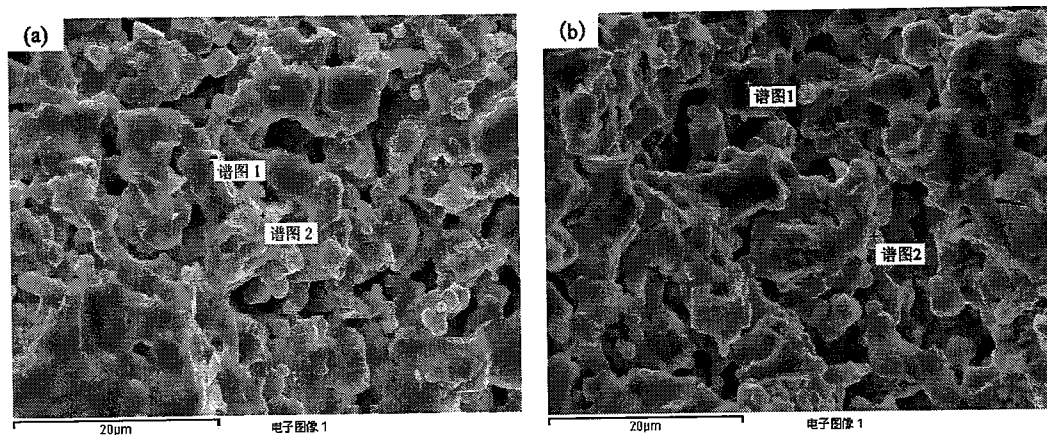


图 2.8 1000°C 烧结后陶瓷体断面的 SEM 照片 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

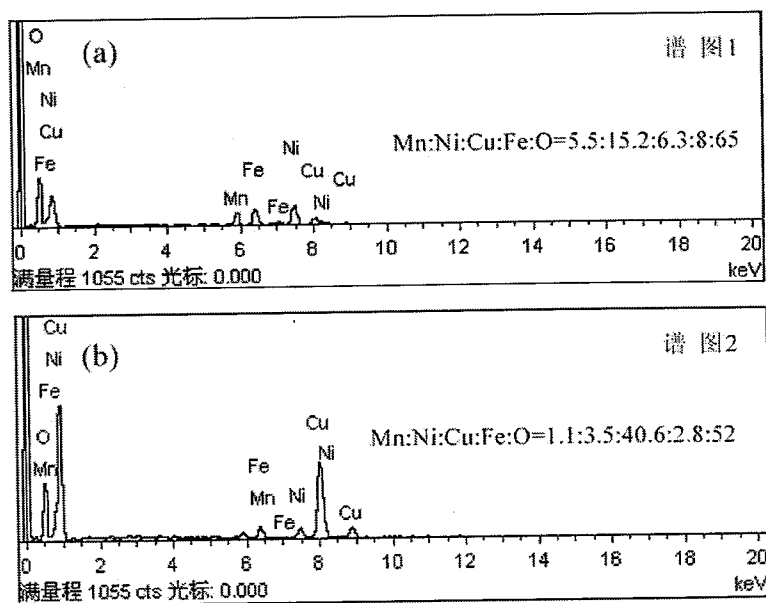


图 2.9 陶瓷体断面的 EDS 谱图 (a) 暗区; (b) 明区

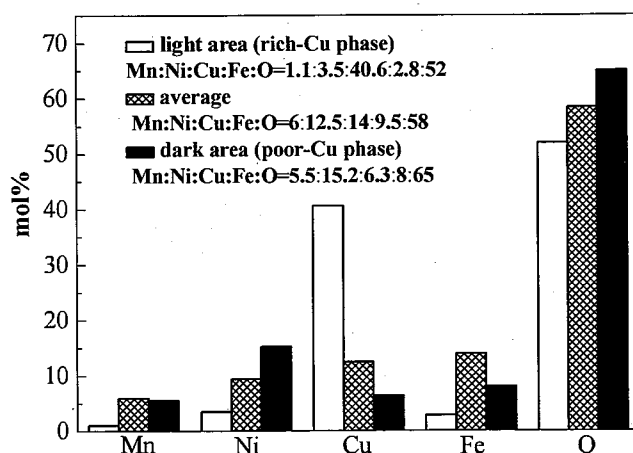


图 2.10 不同区域原子摩尔百分比

2.4 元件的电学性能测试

2.4.1 元件的电阻率、B 值

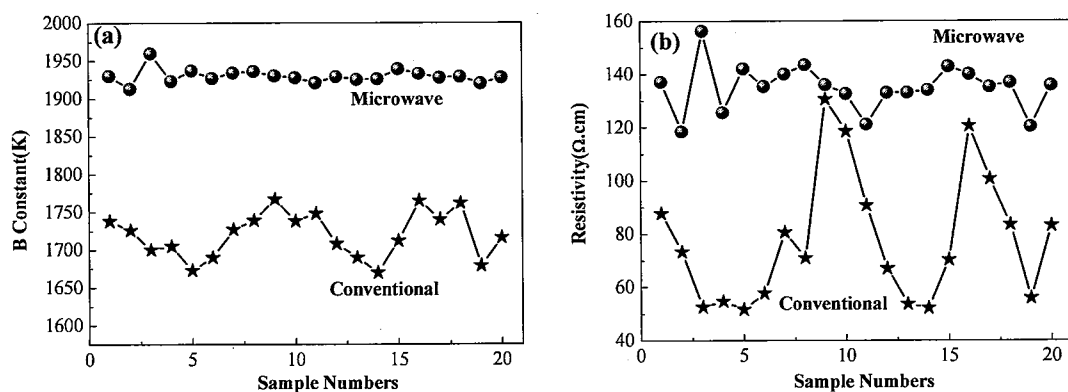


图 2.11 20 只元件 (a) B 值, (b) 电阻率的均匀性分布

表 2.3 元件 B 值与电阻率的误差与偏差(M*: 微波烧结; C*: 常规烧结)

序号	参数	最大值 (相对平均误差)	最小值 (相对平均误差)	最大 差值	平均值	平均 偏差	相对平均 偏差
M*	B (K)	1960 (1.56%)	1913 (-0.87%)	47	1929.8	6.06	0.31%
C*	B (K)	1767 (2.75%)	1670 (2.89%)	97	1719.7	25.35	1.47%
M*	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	143.6 (6.37%)	118.5 (-12.22%)	25.1	135	6.14	4.55%
C*	$\rho(\Omega \cdot \text{cm})$	133.6 (71.4%)	51.7 (-33.68%)	81.9	77.95	19.75	25.34%

随机选取 20 只涂好电极的圆片, 测试其电阻率与 B 值, 如图 2.11 所示, 相同烧结温度下微波烧结后样品的电阻率和 B 值较常规的大, 这是因为微波快速升温抑制晶粒长大, 最终形成的晶界多, 而晶界是电子流的散射中心, 晶界数目增多对电子的散射能力增强^[41], 从而提高了电阻率和 B 值。同时微波烧结均匀的微观结构使得样品的 B 值大约分布在 1929.8K 左右, 平均偏差仅为 0.31%; ρ 大约分布在 $135\Omega\cdot\text{cm}$ 左右, 平均偏差为 4.55%, 而常规烧结后样品的 B 值的平均偏差为 1.47%, ρ 的平均偏差为 25.34% (见表 2.3), 这是因为微波烧结过程中样品内部温度和外部温度差异较小; 而常规烧结过程中样品存在明显的温度梯度。因此, 利用微波烧结方式大大提高了元件的均匀性和一致性。

2.4.2 元件的复阻抗分析

晶粒边界 (即晶界) 通常富集有大量的位错与缺陷, 因而对材料的物理性质与电学性质具有很大的影响。通过复阻抗分析, 可以分离出材料的晶粒和晶界电阻 (率), 因而这种方法是研究 NTC 热敏陶瓷材料的晶粒、晶界电学性质和导电机制的有效方法。

热敏电阻元件由半导体陶瓷和电极构成。而陶瓷材料本身有两种结构, 即晶粒相和晶界相, 它们具有不同的电阻值 (R_b 和 R_{gb}) 和不同的电容效应 (晶粒电容 C_b 和晶界电容 C_{gb})。并且, 电极与陶瓷的接触界面存在接触电阻 R_{el} 和接触电容 C_{el} , 其等效电路如图 2.12-(a) 所示。由于电极欧姆接触, 电极的电阻 R_{el} 和电容 C_{el} 便可忽略, 并且晶界电容 C_{gb} 远远大于晶粒电容 C_b , 故可忽略晶粒电容 C_b , 因此等效电路可简化为图 2.12-(b)。则:

$$Z = R_b + \frac{R_{gb}}{1 + j\omega C_{gb}} = Z' - jZ'' \quad (2.1)$$

$$Z' = R_b + \frac{R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2}, \quad Z'' = \frac{\omega C_{gb} R_{gb}}{1 + \omega^2 C_{gb}^2} \quad (2.2)$$

式中, R_b 、 C_b 为晶粒电阻和电容; R_{gb} 、 C_{gb} 为晶界电阻和电容; ω 为测试频率。绘出 Z' 和 Z'' 的 Cole-Cole 图 (如图 2.13 所示)。当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $Z' = R_b + R_{gb}$; 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $Z' = R_b$ 。因此由复阻抗曲线在实轴上的截距就可以求得 NTC 热敏电阻的晶粒电阻 R_b 、晶界电阻 R_{gb} ^[42, 43], 进而可以求得晶粒电阻率 ρ_b 和晶界电阻率 ρ_{gb} 。

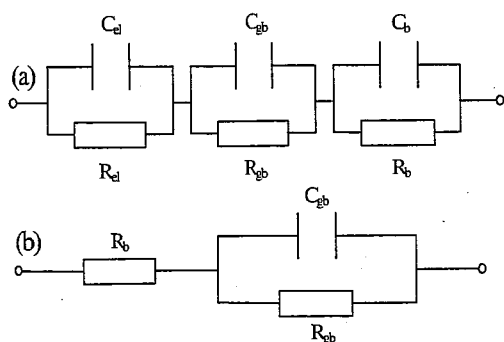


图 2.12 NTC 热敏电阻的等效电路

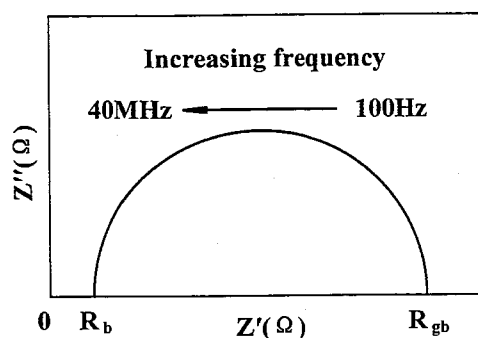


图 2.13 NTC 热敏电阻材料的 Cole-Cole 图

图 2.14 是样品 (微波和常规各选择 5 个样品) 复阻抗分析谱图, 可以看出: (1) 微波烧结和常规烧结后样品的复阻抗曲线均由一个半圆和一条直线组成, 直线部分是由于电路中的电感造成的, 低频阶段可忽略, 但在高频阶段表现突出; (2) 微波烧结后晶粒尺寸小晶界数量多, 对电子的散射能力增强, 因此微波烧结后样品的晶粒电阻 R_b 和晶界电阻 R_{gb} 较大, 分别为 255Ω 和 305Ω , 晶粒电阻率 ρ_b 和晶界电阻率 ρ_{gb} 分别为 $307.8\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $368.1\Omega\cdot\text{cm}$; 而常规烧结样品的 R_b 和 R_{gb} 为 200Ω 和 230Ω , ρ_b 和 ρ_{gb} 分别为 $241.4\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $277.6\Omega\cdot\text{cm}$ 。

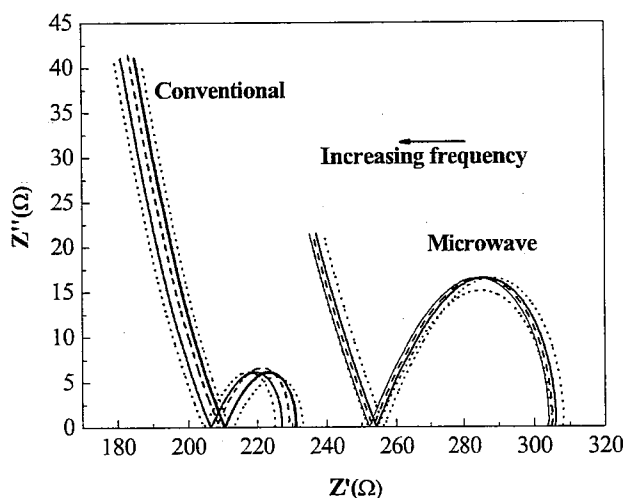


图 2.14 样品的复阻抗分析图

2.5 元件的电学性能与粉体结构之间的关系

在本章 2.2.3 部分对 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体在 650°C 、 750°C 、 850°C 温度下分别进行微波煅烧后的 XRD 图谱并进行相分析。本小节将讨论元件的电阻率 ρ 、B 值

与煅烧后粉末 XRD 最强衍射峰相对强度之间的关系, 如表 2.4 所示, 尖晶石含量越多, 元件的电阻率 ρ 和 B 值越小。根据本文前面提及的相分析, $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷由尖晶石相和部分氧化物组成, 其导电是通过氧八面体空隙中同一元素不同价离子之间的电子交换进行的^[44, 45], 即 $\text{Mn}^{4+} + \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{Mn}^{4+}$, $\text{Ni}^{3+} + \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{Ni}^{3+}$, $\text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$, 材料中八面体空隙中不同价同一元素离子的数量即是载流子浓度。根据电导率 σ 与载流子浓度 n 、载流子迁移率 μ 之间的关系,

$$\sigma = ne\mu \quad (2.3)$$

式中 e 为单位电荷。相同温度下载流子迁移率是一定的, 尖晶石含量大, 为体系提供的载流子增多, 电导率增大, 相应的电阻率和 B 值则降低。因此, 可以通过调节煅烧温度获得不同的相组成, 从而得到不同电学性能的元素。

表 2.4 元件的电阻率 ρ 、B 值与煅烧后粉末 XRD 最强衍射峰的相对强度之间的关系

煅烧温度 ($^{\circ}\text{C}$)	粉末 XRD 峰相对强度	电阻率 ρ ($\Omega\cdot\text{cm}$)	B 值 (K)
650	53.75	102.46	1909
750	38.47	118.53	1928
850	45.48	114.56	1922

2.6 本章小结

采用 Pechini 法合成了 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料的前驱体, 热分解后的氧化物经不同温度下微波煅烧, 微波最佳煅烧温度为 650°C , 在此温度下能够形成比较完善的尖晶石结构; 而常规煅烧在 650°C 下仍未形成尖晶石结构。因此, 微波降低了煅烧温度。

微波煅烧的粉体颗粒粒径比常规煅烧的颗粒粒径细小且颗粒分布均匀, 这是由于微波能在很短的时间内均匀加热, 大大消除了温度梯度, 使各组分瞬间反应成核, 从而获得均匀的粉体。

微波烧结和常规烧结后陶瓷体均由缺铜相 (poor-Cu phase, 主要为 NiFe_2O_4 和少量 CuMn_2O_4) 和富铜相 (rich-Cu phase, 主要为 CuO) 组成。微波烧结较常规烧结能够获得微观结构均匀细小的致密陶瓷体, 制得元件的电阻率 ρ 和 B 值的均匀性较好,

ρ 的平均偏差为 4.55%，B 值的平均偏差为 0.31%。并且，微波烧结后样品的晶粒电阻率 ρ_b 和晶界电阻率 ρ_{gb} 较大，分别为 $307.8\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $368.1\Omega\cdot\text{cm}$ ；而常规烧结样品的 ρ_b 和 ρ_{gb} 分别为 $241.4\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $277.6\Omega\cdot\text{cm}$ 。

第三章 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的氧化物法制备及微波烧结

氧化物法是一种设备和工艺简单、原料成本较低的粉体制备方法,也是目前科研和工业生产中主要采用的一种陶瓷粉体制备方法。但是生产上制备的热敏电阻器存在均匀性和一致性差的问题,其中一个重要原因在于常规烧结方法制得陶瓷体的微观结构内外不均匀,所以本章通过微波烧结 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料,以期解决上述问题。

3.1 实验方法

3.1.1 实验所用的试剂及设备

所用原料为 MnO_2 , Ni_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 , 如表 3.1 所示。所用设备主要为 77-5 型恒温磁力搅拌器、AL204 电子天平、WG2003 台式干燥箱、双层滚轴球磨机、10 Ton 单柱液压机、450 MPa 常温等静压机、MFM-863 II 型多模腔微波烧结炉 (沈阳金属所研制, 2.45GHz)、QP-301C 内圆切片仪, A-WD-10A 精密划片机等。

表 3.1 本实验使用的原料

原料名称	生产厂家	质量分数(%)	级别
MnO_2	天津市化学试剂三厂	95.35	分析纯
Ni_2O_3	成都蜀都纳米材料科技有限公司	105.4945	分析纯
CuO	天津市福晨化学试剂厂	99.9	分析纯
Fe_2O_3	上海山海工学团实验二厂	99.8	分析纯

3.1.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏电阻的氧化物法制备工艺

3.1.2.1 氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料

图 3.1 是氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏电阻的流程图,将 MnO_2 , Ni_2O_3 , CuO , Fe_2O_3 按一定比例 ($\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Cu}:\text{Fe} = 0.43:0.9:1:0.67$, 摩尔比) 混合后球磨 8h, 于 950°C 下煅烧 1h, 采用三种不同的煅烧工艺 (如图 3.2 所示, 三种粉末分别记为 1[#], 2[#], 3[#]) 以确定最佳的煅烧工艺。煅烧后的粉末球磨 8h 后, 经 300MPa 下冷等静压, 获得直径 30mm, 厚度 15mm 的圆柱状块体后, 分别进行微波烧结和常规烧结进行对

比。块体材料的微波烧结在微波炉中进行, 图 3.3 是 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 块体材料的微波烧结(a)和常规烧结(b)工艺图。微波烧结过程中, 手动控制微波炉升降温, 以 $8^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率升温至 900°C , 再以 $4^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率缓慢升温至 1000°C , 采用两段升降温模式, 为了避免高温阶段热失控现象, 整个烧结过程 5 小时左右; 常规烧结升降温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$ 至 1000°C , 整个烧结过程 17 小时左右, 由此可以看出微波烧结明显地比常规烧结节能省时。

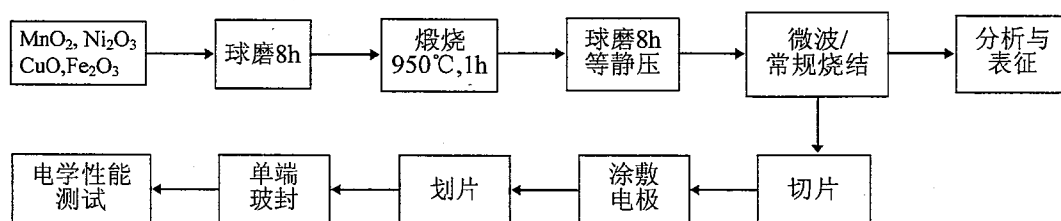


图 3.1 氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏电阻的流程图

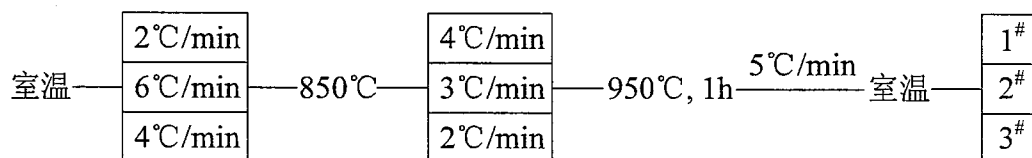


图 3.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体的煅烧工艺图

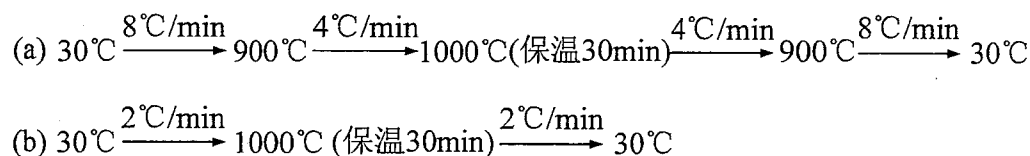


图 3.3 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 块体材料的烧结工艺图

将烧结后的陶瓷块体切片 (厚度为 0.25mm)、超声清洗、烘干, 正反面涂覆银-钯浆电极于 850°C 下金属化, 然后划成尺寸为 $0.45\text{mm} \times 0.45\text{mm}$ 的芯片, 最后将芯片玻封制成热敏电阻元件, 以便测试其电学性能。

3.1.2.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的性能测试

分别用 Mac Science M18XHF22-SRA X 射线衍射仪、LEO1430VP 扫描电镜对烧

烧结后样品进行物相分析、形貌分析。利用 OXFORD-2000 型能量色散谱仪 (EDS) 对烧结后陶瓷体进行微区元素分析。由于块体材料内部和外部区域存在差异, 本文分析了块体材料的内部和外部结构, 测试点如图 3.4-(a) 所示, 并用截线法^[46-49]对样品扫描电镜照片的晶粒尺寸、分布和气孔尺寸、分布进行测量分析, 立体校正因子为 1.5。

用四探针 CM3900 数字万用表测试元件在 25°C 、 50°C 下的电阻值, R_1 、 R_2 , B 值可由公式 1.2 计算。用 HP4194A 复阻抗分析仪, 测试元件的复阻抗, 频率范围为 100Hz – 40MHz , 测试点如图 3.4-(b) 所示。

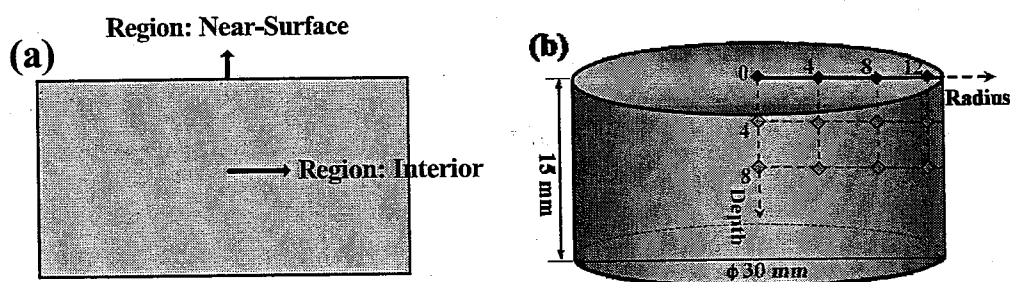


图 3.4 块体材料的测试点示意图 (a) XRD、SEM 测试点; (b) 电学性能测试点

3.2 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体的测试与表征

3.2.1 粉体的 XRD 分析

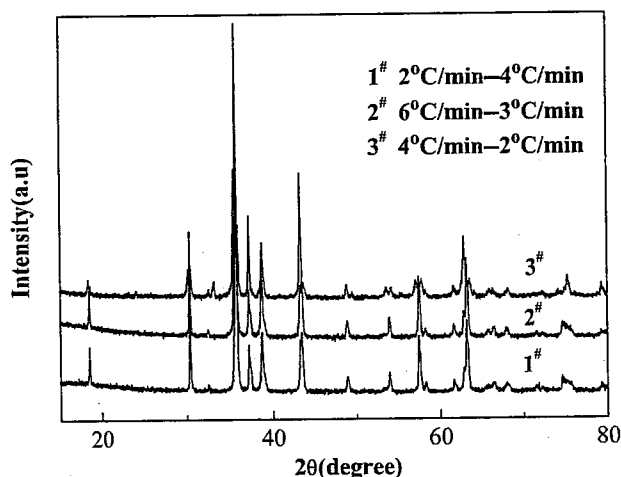


图 3.5 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体经不同煅烧制度的 XRD 图谱

图 3.5 为不同煅烧速率的 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 粉体经 950°C 煅烧 1h 后的 XRD 图谱, 由图可见三种粉末均形成了完善的尖晶石相, $2^{\#}$ 粉末的衍射峰强度最大, 说明此

条件形成的尖晶石结构更加完善，完善的尖晶石相保证了最终元件优良的电学性能。

3.2.2 粉体的激光粒度分析

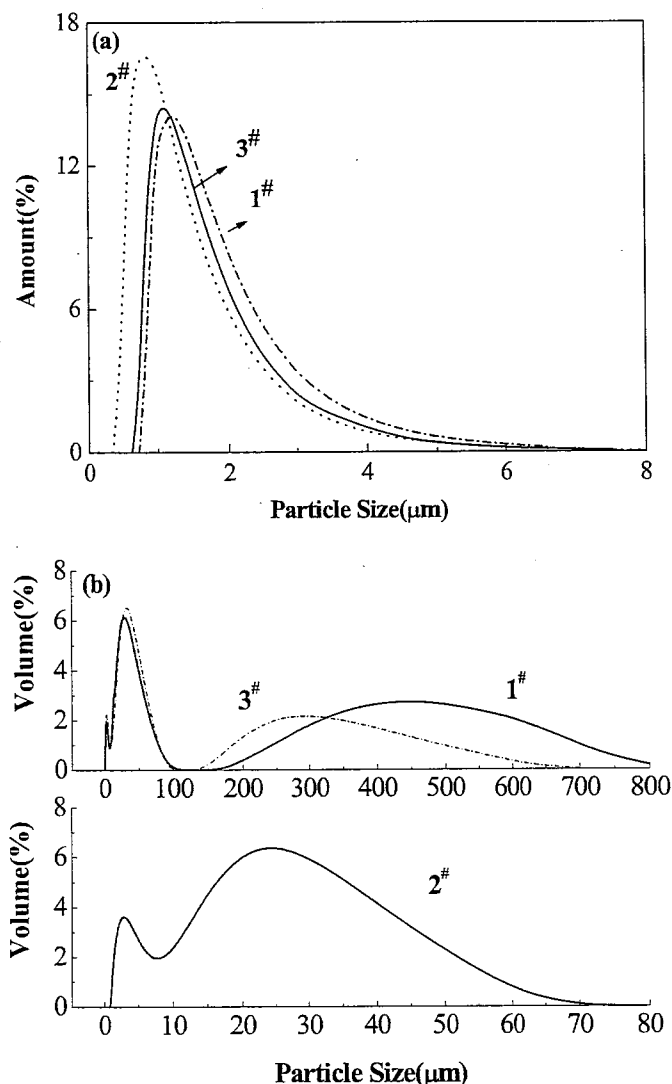


图 3.6 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 粉体经不同煅烧制度的粒度分布 (a) 数量分布; (b) 体积分布

图 3.6 是三种不同煅烧工艺获得粉体的激光粒度分布曲线，由图(a)可看出，1[#]、3[#] 样品的粒度分布主要在 1~1.5μm 之间，2[#] 样品的粒度分布主要在 0.8~1.2μm 之间，平均颗粒度为 0.93μm。由图(b)可以看出，2[#] 样品的体积粒度分布范围明显比 1[#]、3[#]样品的窄。因此，从粒度分析角度看，2[#] 样品的粒度分布优于 1[#]、3[#] 样品。

综合不同煅烧工艺后粉体的 XRD 和激光粒度分析结果，采用 2[#] 煅烧工艺，即以 6℃/min 升温速率至 850℃，再采用 3℃/min 的升温速率至最高温度 950℃。

3.3 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷体的测试与表征

3.3.1 陶瓷体的 EDS 分析

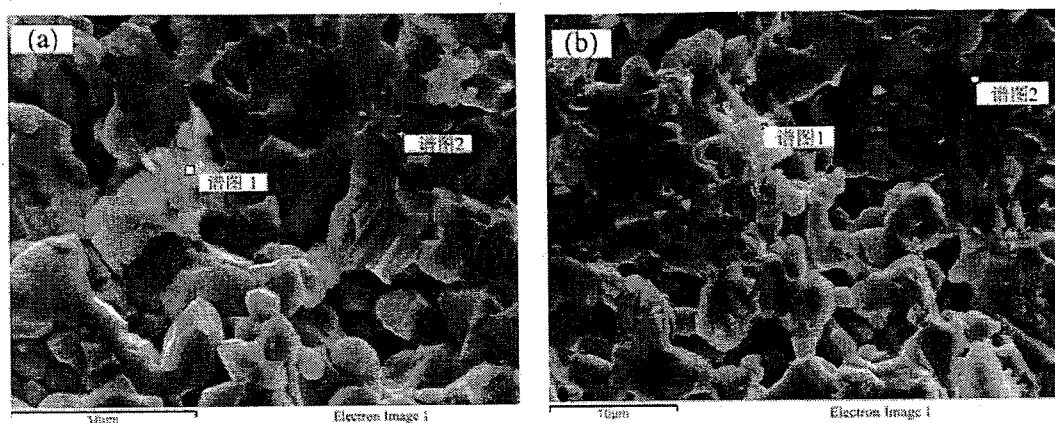


图 3.7 样品断面的扫描电镜图 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

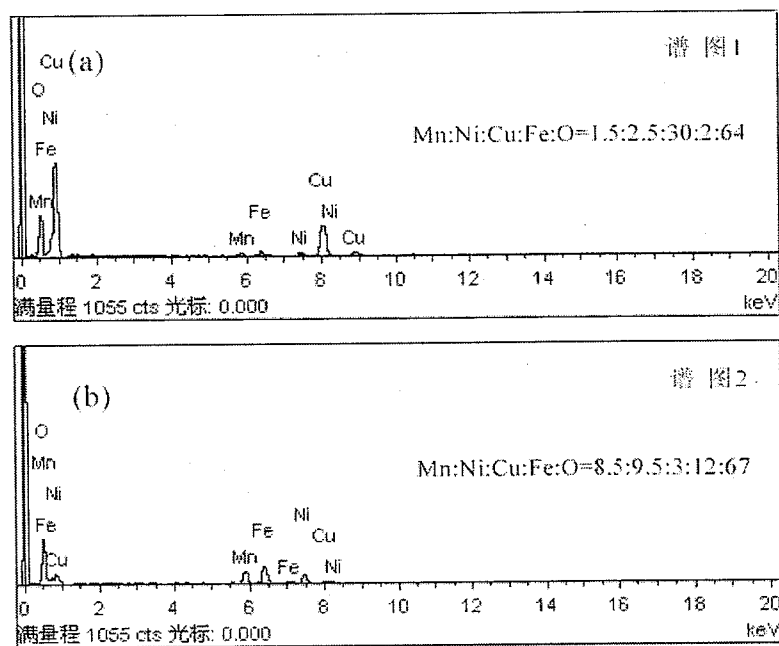


图 3.8 陶瓷体断面的 EDS 谱图 (a) 明区; (b) 暗区

图 3.7 是样品经微波和常规 1000°C 烧结后的扫描电镜照片, 由图可知样品均存在两种不同区域, 分别为“明区”和“暗区”, 由 EDS 谱图 3.8 和不同区域原子摩尔比统计图 3.9 可知, 明区部分 Mn:Ni:Cu:Fe:O (摩尔比) $= 1.5:2.5:30:2:64$, 该部分铜的含量远远高于原材料中铜的原子百分比; 暗区部分 Mn:Ni:Cu:Fe:O (摩尔比) $=$

8.5:9.5:3:12:67, 该部分铜的含量较低。因此, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 陶瓷主要由富铜相和缺铜相两部分组成。这与第二章中氧化物法制备的 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC 陶瓷的结构一致, 说明不同制备方法最终得到样品的结构是相同的。

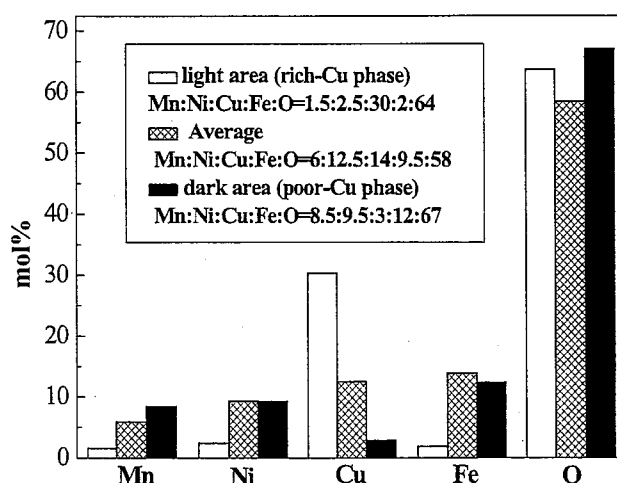


图 3.9 不同区域原子摩尔百分比

3.3.2 陶瓷体的 XRD 分析

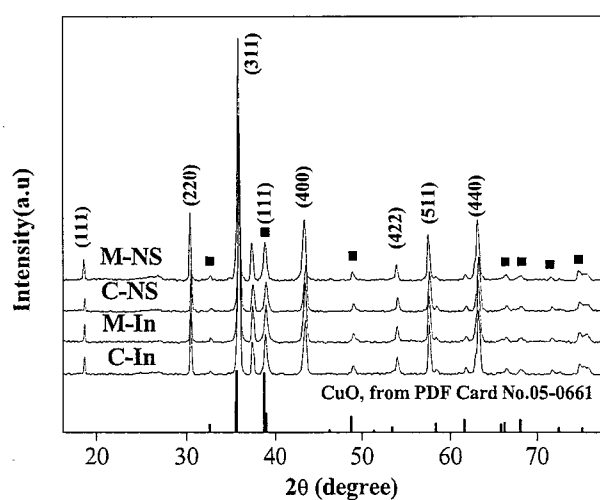


图 3.10 1000℃ 烧结后样品不同区域的 XRD 图谱

M-NS: 表面区域, 微波烧结; C-NS: 表面区域, 常规烧结

M-In: 内部区域, 微波烧结; C-In: 内部区域, 常规烧结

图 3.10 是样品在 1000℃ 烧结后的 XRD 图谱, 取样时, 分别选择块体材料的表面区域和内部区域进行测试, 由 XRD 图谱可看出, 微波烧结和常规烧结样品均由尖晶

石结构的 NiFe_2O_4 , CuMn_2O_4 和单斜相的 CuO (图 3.7 标记为“■”的部分) 组成。用衍射峰的相对强度 NIR 值分析各相的组成, 某 x 相的 NIR 值由以下公式计算:

$$\text{NIR}_x = \frac{I_x - I_{\text{back}}}{I_x + I_y + I_z - 3I_{\text{back}}} \quad (3.1)$$

其中 I_x , I_y 和 I_z 分别为 x、y 和 z 相的衍射峰绝对强度值, I_{back} 是背景强度。计算中选取 NiFe_2O_4 的 (311) 面, CuMn_2O_4 的 (440) 面和 CuO 的 (111) 面对应的衍射峰。必须指出, NIR 值只是粗略的估计各相间的相对量而不是精确的定量分析。计算结果如表 3.2 所示, 据此可知: (1) 经历不同烧结方式的样品含尖晶石和 CuO 所占的比例几乎相同; (2) 微波烧结后样品的表面区域晶粒尺寸比内部区域的稍小, 而对于常规烧结的样品则刚好相反, 因此可以证明微波烧结过程中的温度梯度与常规烧结的相反。

由 EDS 和 XRD 分析得出, 样品均由缺铜相的尖晶石结构和富铜相的 CuO 组成的。

表 3.2 样品 XRD 相分析结果 M: 微波烧结, C: 常规烧结

分析区域	相分析 (%)				晶粒尺寸	
	NIR-M		NIR-C		M(nm)	C(nm)
表面区域	NiFe_2O_4	69.21	NiFe_2O_4	66.02	37.43	39.72
	CuMn_2O_4	19.94	CuMn_2O_4	23.30		
	CuO	10.85	CuO	10.68		
内部区域	NiFe_2O_4	68.29	NiFe_2O_4	66.10	39.71	37.95
	CuMn_2O_4	21.21	CuMn_2O_4	23.50		
	CuO	10.50	CuO	10.40		

3.3.3 陶瓷体的 SEM 分析

图 3.11 是样品断面的扫描电镜照片, 由图可以明显看出, 微波烧结后晶粒尺寸比常规烧结后样品的尺寸小。由图(a)、(b)可以看出, 微波烧结后样品的表面和内部区域微观结构相似, 可以清晰看到尺寸均匀的晶粒和边界清晰的晶界, 孔大多分布在孤立的晶界之间; 相反常规烧结的样品由于晶界的快速移动出现晶粒异常长大, 晶粒晶界不明显, 出现孤立的闭合孔。微波烧结后样品的内部晶粒平均晶粒尺寸为

2.95 μm ，外部为 3.16 μm ；而常规烧结过程中晶界的快速移动使得烧结后样品的晶粒明显长大，内部、外部尺寸分别为 3.93 和 6.21 μm (如表 3.3 所示)。

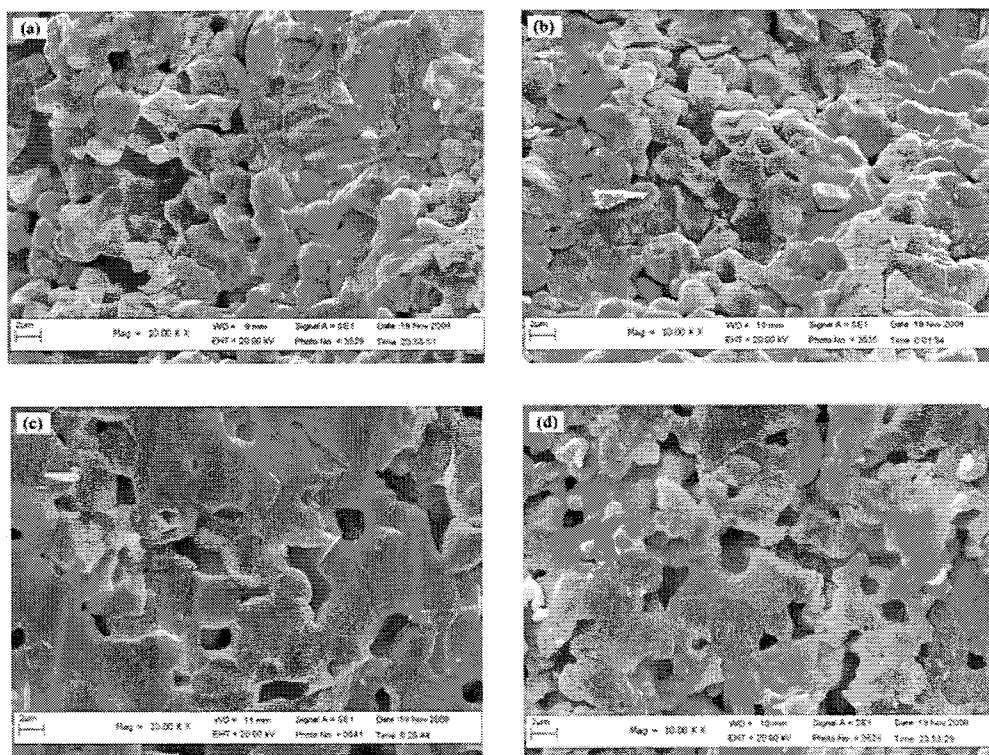


图 3.11 陶瓷体断面的扫描电镜照片

(a) 表面区域, 微波烧结 (b) 内部区域, 微波烧结
(c) 表面区域, 常规烧结 (d) 内部区域, 常规烧结

表 3.3 陶瓷体的平均晶粒尺寸和孔径

烧结方式	分析区域	平均晶粒尺寸(μm)	平均孔径(μm)
微波烧结	表面区域	3.16	1.68
常规烧结	表面区域	6.21	1.67
微波烧结	内部区域	2.95	1.48
常规烧结	内部区域	3.93	1.78

图 3.12 是陶瓷体的晶粒尺寸分布图。微波烧结样品的晶粒尺寸小且分布窄，原因是在低温阶段材料的晶粒长大主要是表面扩散占主导，材料升温速率提高，很快通过了低温阶段，避免了低温阶段的晶粒长大^[23]；高温阶段则是晶界和晶格扩散占主导，微波烧结能够加速原子在晶格间的扩散，降低烧结驱动力，抑制晶粒的长大，而这是常规烧结难以实现的。对于常规烧结样品，表面区域的晶粒尺寸明显的比内部区域的

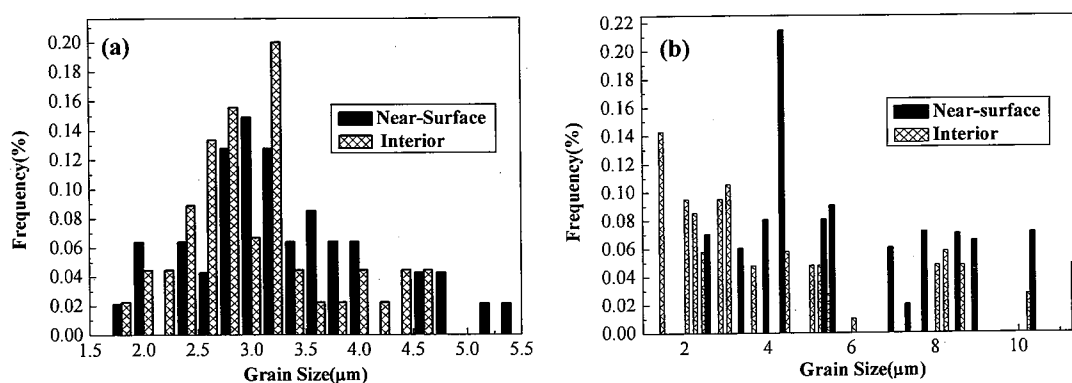


图 3.12 陶瓷体的晶粒尺寸分布 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

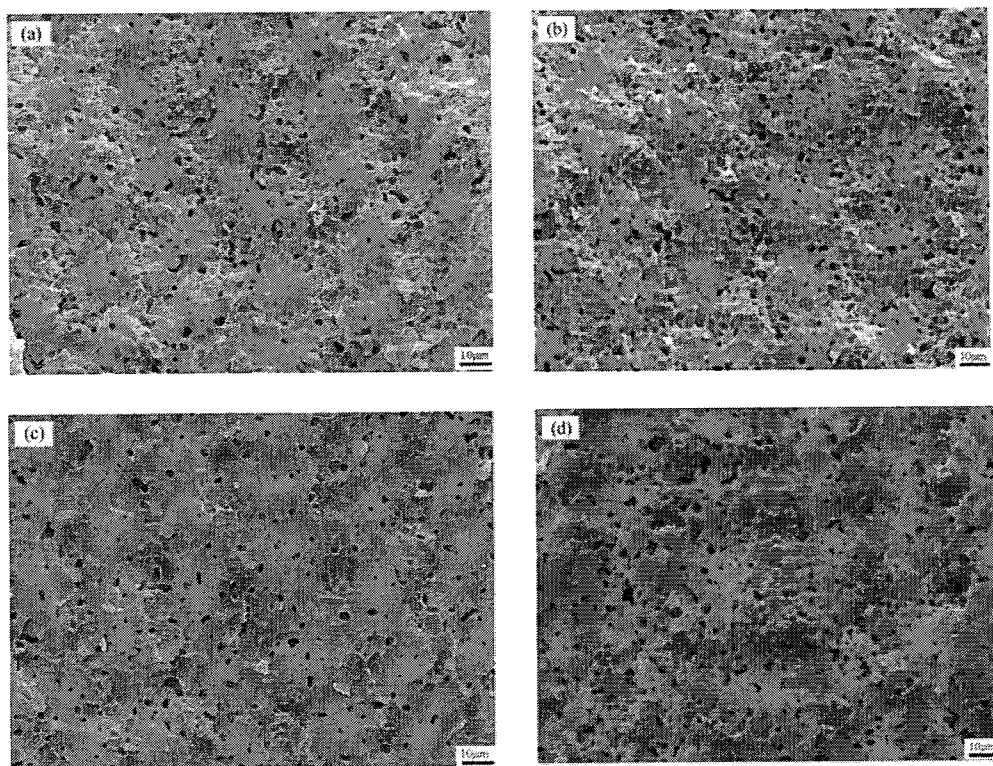


图 3.13 陶瓷体断面气孔的扫描电镜照片

(a) 表面区域, 微波烧结 (b) 内部区域, 微波烧结
(c) 表面区域, 常规烧结 (d) 内部区域, 常规烧结

大, 原因是烧结过程中陶瓷体表面首先被加热, 热量通过热传导传到块体内部, 在块体材料达到热平衡之前, 温度梯度明显的存在于材料内部; 但是对于微波烧结, 微波直接与整个块体材料作用, 产生体加热^[20], 使得材料内部和表面的温度基本一致。

图 3.13 是陶瓷体断面气孔的扫描电镜照片, 由图可以看出, 烧结后样品存在圆

形或椭圆形的闭合孔,利用截线法测量样品扫描电镜照片中孔的尺寸,尺寸分布统计结果如图 3.14 所示。微波烧结样品孔的尺寸较常规的小,并且尺寸分布较窄。这是由于微波烧结减少晶粒粗化的原因^[50]。

综上所述,微波烧结的体加热使得样品内部和外部温度相近,减小了温度梯度,提高样品的微观均匀性,晶粒和孔的尺寸分布均匀;同时,微波快速烧结能够抑制晶粒长大,从而大大提高了陶瓷的烧结性能。

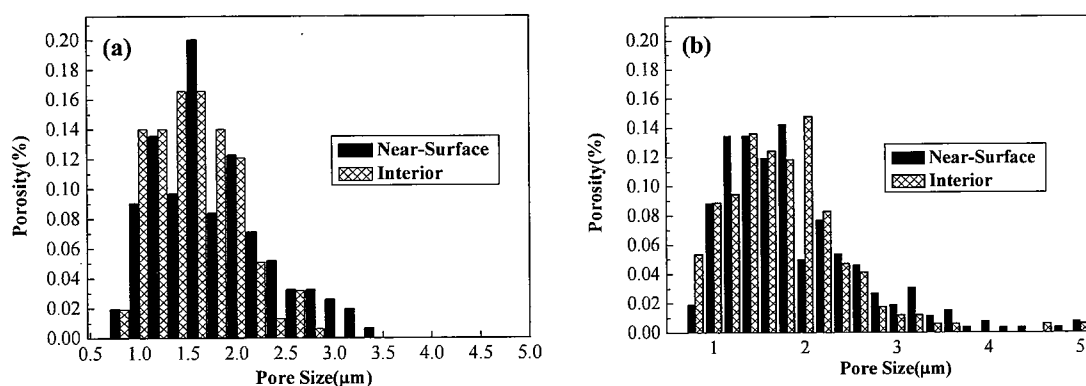


图 3.14 陶瓷体孔隙的尺寸分布 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

3.4 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 热敏电阻的电学性能测试

3.4.1 热敏电阻的 B 值、电阻率分析

微观结构均匀致密的陶瓷体能够获得电学性能良好的元件,并且能够提高产品的成品率^[51]。为了表征陶瓷体的均匀性,将块体材料在径向和深度方向的不同点制成元件,测试元件的 B 值,电阻率 ρ 和复阻抗的分布。对于常规烧结的样品,在径向和深度方向 B 值存在明显的梯度:相同深度 B 值相差不大,径向外部区域元件的 B 值比内部区域的小(如图 3.15-(a) 所示)。对于电阻率 ρ 值(如图(b)所示),深度在 0mm 和 4mm 时值几乎相同,约为 $82\Omega\cdot\text{cm}$,但深度达到 8mm, ρ 值有明显的差异,电阻率变化范围为 $83\text{--}153\Omega\cdot\text{cm}$ 。从图 3.15 可以看出,块体材料靠近中心区域制成元件的 B 值和 ρ 值越大。但是,微波烧结的样品, B 值和 ρ 值随着径向和深度方向不及常规烧结的明显。

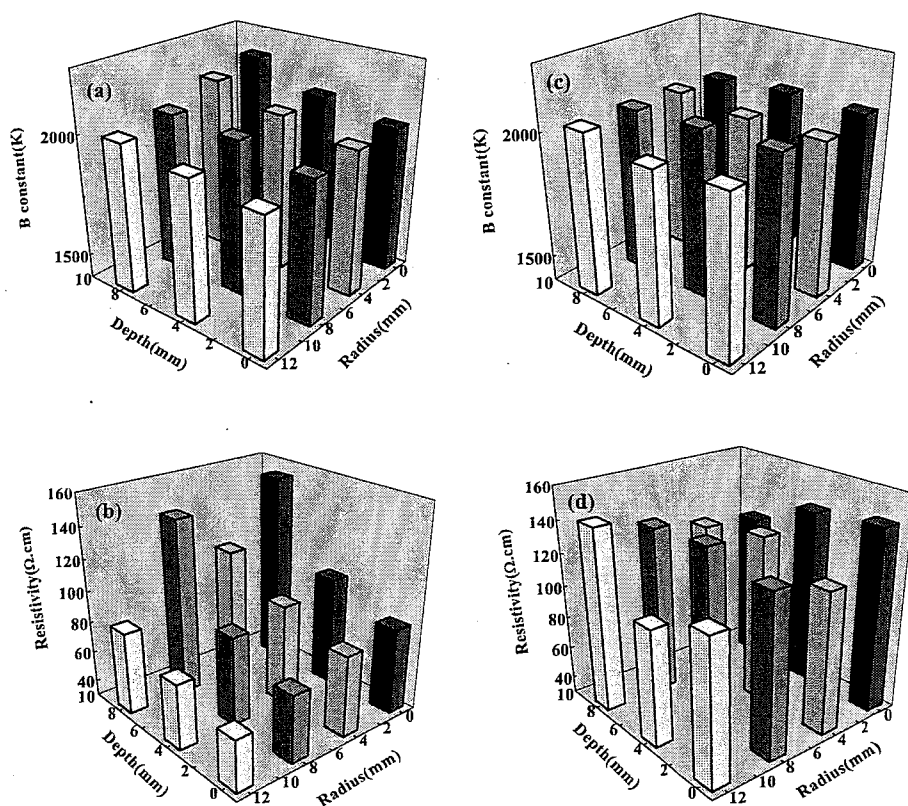


图 3.15 样品 B 值和电阻率的分布

(a) B 值, 常规烧结 (b) 电阻率, 常规烧结 (c) B 值, 微波烧结 (d) 电阻率, 微波烧结

3.4.2 热敏电阻的复阻抗分析

图 3.16-(a), (c) 是样品在不同区域制得元件的复阻抗分析图谱。从图谱可以看出, $R_{gb} \gg R_b$, 晶界电阻对电导起主要作用。从图(c)、(d)可以看出, 微波烧结的样品与常规烧结的样品比较, 在径向和深度方向, Z' , Z'' 和 R_{gb} 均匀性好; 同时由于微波烧结过程能够获得均匀细小的晶粒, 获得大量晶界, 从而使得 R_{gb} 值较大且分布均匀。

通过块体材料不同区域制得的元件电学性能分布分析可知, 不同烧结方式获得样品微观结构存在差异是由于微波烧结和常规烧结不同的机制造成的。常规烧结过程中样品的加热通过热传导, 辐射和对流, 即加热过程中, 样品表面首先加热, 然后热量传导至样品内部, 因此样品内部和表面存在非常明显的温度梯度, 导致样品表面的晶粒尺寸大于内部。最终影响了元件的电学性能, 元件阻值和 B 值的均匀性不好。而微波烧结中, 样品分子直接与微波相互作用, 整个块体材料实现均匀加热, 从而元件

电学性能的均匀性好。

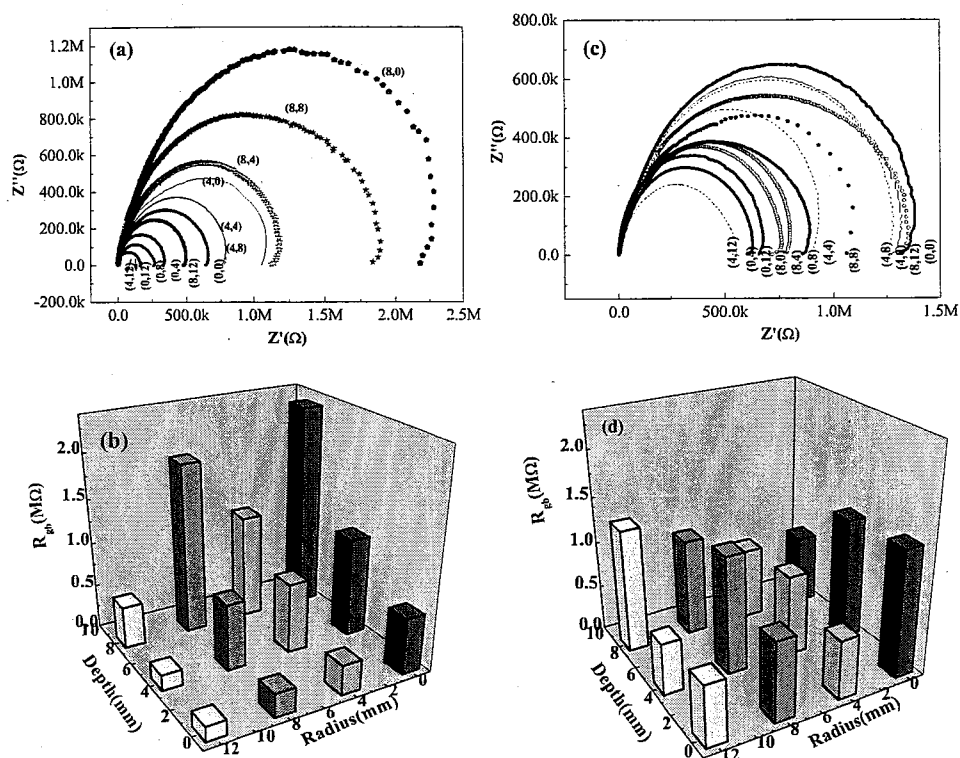


图 3.16 样品的复阻抗分析

- (a) 复阻抗曲线, 常规烧结 (b) 由曲线(a)统计的 R_{gb} 分布
(c) 复阻抗曲线, 微波烧结 (d) 由曲线(c)统计的 R_{gb} 分布

3.5 本章小结

(1) 本章分别用微波和常规方法烧结 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ NTC 热敏陶瓷, 微波的存在并没有改变材料的组成, 两种陶瓷均由缺铜相 (主要为 NiFe₂O₄ 和少量 CuMn₂O₄) 和富铜相 (主要为 CuO) 组成。

(2) 微波烧结后样品的内部平均晶粒尺寸为 2.95μm, 外部为 3.16μm, 内部平均孔径为 1.48μm, 外部为 1.68μm; 而常规烧结后样品的内部平均晶粒尺寸为 3.93μm, 外部为 6.21μm, 内部平均孔径为 1.78μm, 外部为 1.67μm。因此, 微波烧结获得了晶粒和孔隙尺寸细小均匀的致密陶瓷体, 从而优化了陶瓷的烧结性能。

(3) 通过比较微波烧结和常规烧结制得元件的 B 值, 电阻率和复阻抗分布, 可以看出微波烧结能够提高元件的电学性能, 从而提高了元件的均匀性和一致性。

第四章 微波烧结机理的探讨

微波烧结能够加速材料的烧结进程,关于微波烧结增强机制的主要理论有活化能降低理论^[52]和有质动力扩散理论^[53]。但是还没有哪种理论能令人满意地解释微波加速烧结的机理,目前关于微波烧结的许多机理还很不清楚,有待于人们进一步深入研究。本章通过研究 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的致密化,孔隙率和晶粒生长探讨了微波烧结的机理。

4.1 引言

微波加热与传统烧结方式比较,属于两种截然不同的加热方式,不同加热方式引发的烧结波的传播过程是不同的^[33] (如图 4.1 所示),图中(a)是用通电线圈加热;(b)是激光束照射;(c)是用辐射式高温炉加热;(d)是用微波辐射。由图(a)-(c)可以看出,当用传统方式加热时,点火引燃总是从样品表面开始,燃烧波从表面向样品内部传播,

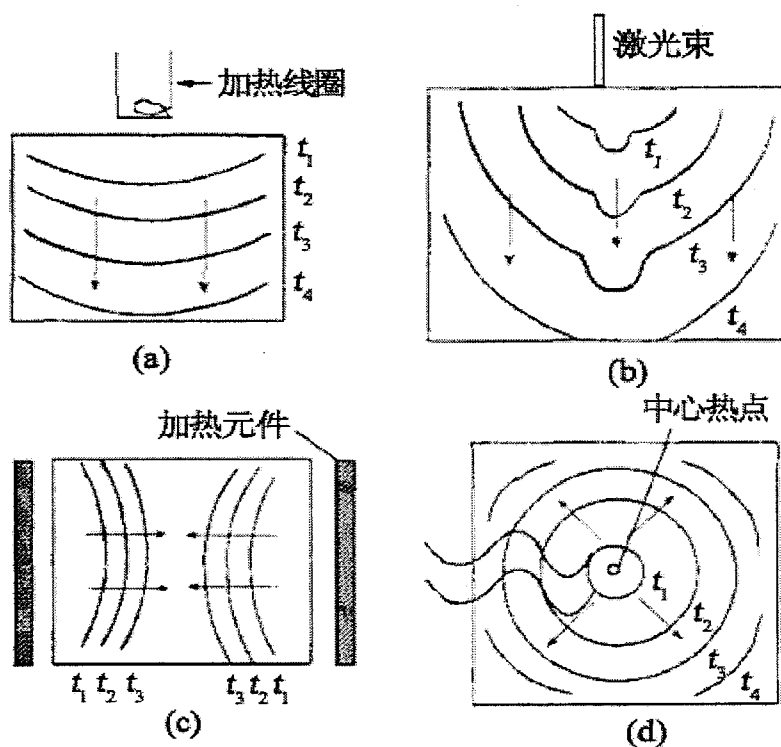


图 4.1 不同加热方式引发的燃烧波的传播过程

(a) 通电线圈加热; (b) 激光束照射; (c) 辐射式高温炉加热; (d) 微波辐射

最终完成烧结反应，而采用微波辐射时(图 4.1-(d))情况则不同，由于微波具有较强的穿透能力，它能深入到样品内部，首先使样品中心温度迅速升高，能量沿径向从里向外传播，这就能使整个样品几乎是均匀地加热，最终完成烧结过程。

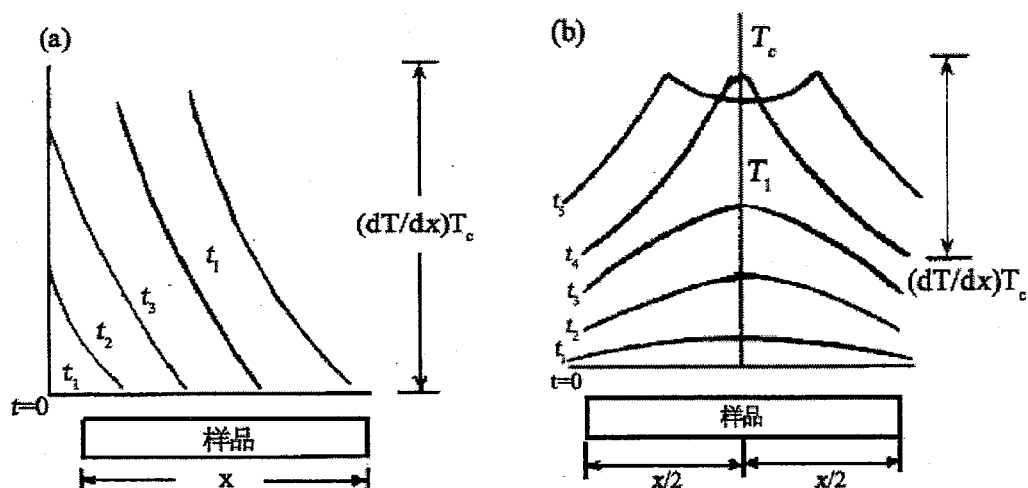


图 4.2 不同加热方式样品的温度变化曲线 (a) 传统加热方式; (b) 微波加热

图 4.2 是采用不同加热烧结方式时，样品的温度变化曲线。由图中可以看出，微波加热在样品中产生的温度梯度 (dT/dt) 比传统加热方式小得多。换句话说，微波烧结过程中烧结波的传播比传统加热方式均匀得多。

当样品的压紧密度较高时，传统加热方式引发的烧结波的传播速率大大减小，甚至因“自熄”而不能烧结至样品内部。但是，采用微波辐照，由于温度升高时物质本身吸收微波能量的结果，只要微波源不断地提供能量，样品内部将很快达到烧结温度。

各种金属氧化物粉末在微波辐照下的升温曲线见图 4.3^[33]，金属氧化物与微波场的作用可分为三种基本类型。第一种类型的物质一般都是变价化合物，如 Ni_2O_3 ， MnO_2 ， SnO_2 等，它们具有很强的吸收微波的能力，是一种高损耗物质；第二种类型的物质吸收微波的能力较弱，但它们经过微波辐照一段时间后，表现出很快的升温特性，如 Fe_2O_3 ， Cr_2O_3 ， V_2O_5 等；第三类物质在微波场中升温很慢或基本不升温，它们对微波是透明的，如 Al_2O_3 ， TiO_2 等。第一类物质在微波场中的升温速率约为 $200^\circ\text{C}/\text{min}$ ，说明这类物质在微波场中具有很高的活性，它们对微波及其敏感，第二类物质的微波升温曲线明显地出现一个拐点，也就是说这类物质需要在场中辐照一段时间后，才出现温度的急剧上升，我们将这种现象叫做热失控现象。

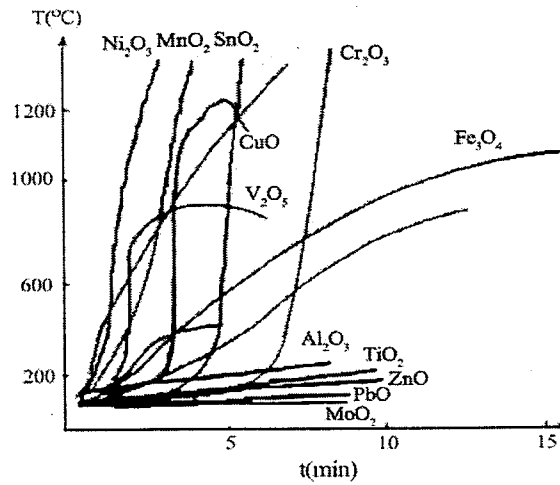
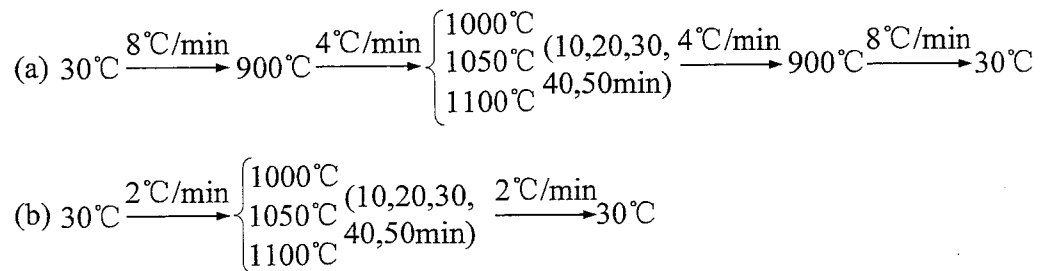


图 4.3 各种金属氧化物粉末在多模腔中吸收微波的升温曲线

由上可推论, 本文用的原材料 MnO_2 、 Ni_2O_3 、 CuO 、 Fe_2O_3 可以采用微波烧结方式获得致密的 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏陶瓷体。

4.2 实验方法

4.2.1 实验过程

图 4.4 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的烧结工艺图

采用氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏粉体, 具体实验方法和工艺见本文第三章。为了研究 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 热敏材料的微波烧结机理, 烧结温度分别采用 1000°C 、 1050°C 和 1100°C , 保温时间分别为 10, 20, 30, 40, 50min, 具体烧结工艺如图 4.4 所示。

4.2.2 分析与测试过程

用致密化参数 (Densification parameter) ^[54] 和孔隙率 (Porosity%, 简称 P%) 表征

陶瓷体的烧结特性,采用致密化参数扣除了烧结前坯体密度存在差异对烧结样品致密度存在影响的因素。致密化参数如式 4.1 所示:

$$\text{Densification parameter} = \frac{\rho_s - \rho_g}{\rho_{th} - \rho_g} \quad (4.1)$$

孔隙率如式 4.2 所示:

$$\text{Porosity}\% = \frac{\rho_{th} - \rho_s}{\rho_{th}} \times 100 \quad (4.2)$$

上述两式中, ρ_s 为样品烧结后密度, ρ_g 为样品烧结前密度, ρ_{th} 为样品的理论密度。

用 LEO1430VP 扫描电镜对烧结后陶瓷体的断面进行形貌分析,并用截线法对扫描电镜图的晶粒尺寸和孔径进行测量分析,立体校正因子为 1.5。

4.3 微波效应机理的探讨

迄今“微波效应”已被广泛接受^[38],对于化学反应体系,微波场内存在的效应表现为增加反应动能,提高陶瓷体的烧结特性,包括降低烧结温度和烧结活化能。对于微波烧结存在的“微波效应”,人们通常采用相同烧结制度下获得样品的致密度的区别,或者通过两种烧结方式下获得相似微观结构对应的温度差 ($\Delta T = T_{\text{conventional}} - T_{\text{microwave}}$) 来量化“微波效应”。例如,Janney 和 Kimrey^[53]曾报道过在 28GHz 微波炉中烧结氧化铝陶瓷, $\Delta T = 300-400^\circ\text{C}$,微波烧结表观致密活化能由常规烧结的 $575 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 降为 $160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

本章主要从微波烧结对陶瓷体的致密度,晶粒尺寸,孔隙率等产生的影响计算烧结活化能和晶粒生长速率来讨论微波场内存在的“微波效应”。

4.3.1 提高致密度

在烧结过程中,压坯的内表面能驱动各种微观机制,固体颗粒相互连接,使内表面转变为晶界,消除孔洞,从而提高其密度。

图 4.5 是 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 块体材料经 1000℃微波和常规烧结后陶瓷体的致密化参数和孔隙率随保温时间变化的曲线,其他的参数例如:素坯密度(即烧结前坯体的密度)、陶瓷体的密度(即样品烧结后的密度),相对致密度(即陶瓷体的密度与理论密度的比值)列于表 4.1 中。由图 4.5 和表 4.1 可以看出随着烧结时间增加,陶瓷

体的致密度和致密化参数逐渐增大,当烧结时间达到 40min 时,两者变化很小,趋于稳定。相对密度均达到 95%左右。对比微波烧结和常规烧结,相同保温时间下微波烧结能够获得更加致密的陶瓷体,在保温 20min 时尤为突出,微波烧结后陶瓷体的致密化参数为 0.742,孔隙率为 7%,而常规烧结后陶瓷体的致密化参数仅仅为 0.496,孔隙率为 13.3%。实验结果表明,微波烧结能够增加样品的致密度,使得气孔尽快排除从而降低孔隙率,并且烧结时间越短,微波烧结的优越性越显著。

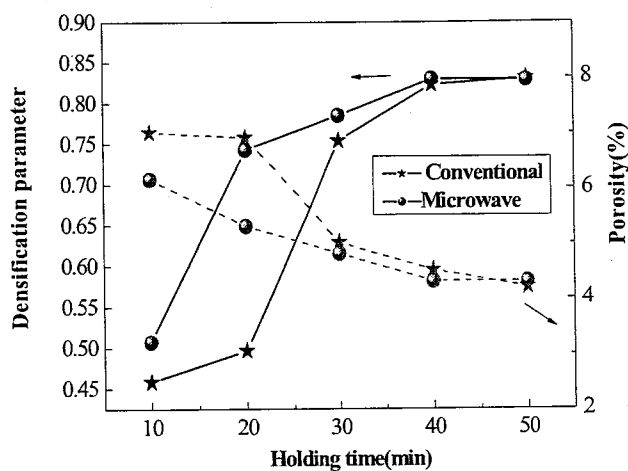


图 4.5 陶瓷体的致密化参数和孔隙率随保温时间变化曲线

表 4.1 相同烧结温度 1000℃, 不同保温时间下样品的烧结特性

烧结方式	保温时间 (min)	素坯密度 (g/cm ³)	陶瓷体密度 (g/cm ³)	相对密度 (%)	致密化参数
微波烧结	10	3.90	4.61	87	0.507
	20	3.86	4.93	93	0.742
	30	3.70	4.96	93.5	0.785
	40	3.74	5.04	95	0.830
	50	3.75	5.04	95	0.829
常规烧结	10	3.93	4.56	86	0.458
	20	3.90	4.60	86.7	0.496
	30	3.73	4.91	92.7	0.754
	40	3.74	5.02	94.8	0.823
	50	3.73	5.04	95	0.831

J. Wang^[38]等人通过微波烧结和常规烧结 Al_2O_3 也得到了相同的结果,即微波烧

结后样品的致密度大大提高,同时微波烧结缩短了烧结时间,降低了烧结温度。Annett Dorner-Reisel^[55]等人通过相同的微波烧结和常规烧结制度,得出结论:微波烧结得到的晶粒尺寸均匀且较常规烧结的大。证明了获得相同晶粒尺寸,微波烧结需要较低的烧结温度或者需要较快的烧结速率,间接地证明了微波降低烧结温度的说法。在微波作用下的烧结反应,亦有显著效果,如 Baghurst^[56]等,曾用 500W 家用微波炉成功地合成了一系列陶瓷氧化物,与传统加热方法相比,反应时间大大缩短。

对于 Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 陶瓷体,由于体系内部存在着熔点较低的 CuO,因此两种烧结方式都经历了液相形成,并导致晶粒重排(尺寸、形状的调整)和陶瓷体的致密化。样品在烧结过程中产生液相能润湿陶瓷颗粒,传质过程主要是液相传质,液相产生巨大的毛细管力,加速颗粒重排、溶解、及其传质过程^[57]。而这三个基本过程对致密化的贡献主要取决于液相的粘度、数量和晶粒在液相中的溶解、扩散和析出的速率,大凡能降低液相粘度,加速溶解和析出速率的手段,都将会加速致密化过程,在微波烧结中,由于 CuO 液相的存在,微波与所形成的液相耦合,加速了液相分子的振动,从而降低了液相粘度,导致晶粒重排速率的加快,致密化程度提高,缩短了烧结时间。因此, Mn_{0.43}Ni_{0.9}CuFe_{0.67}O₄ 体系内存在的液相烧结和“微波效应”的影响,提高了陶瓷体的致密度。

4.3.2 降低孔隙率

陶瓷材料烧结驱动力是固-气界面能 γ_{sv} 和晶粒之间界面能 γ_{ig} 之间的差异。通常 $\gamma_{sv} > \gamma_{ig}$, 因此,当陶瓷粉体材料转变成多晶态时,能量降低,最终由多晶态转化为单晶。原子的移动有许多不同的机制^[58]: (1) 体积扩散; (2) 晶界扩散; (3) 表面扩散; (4) 固相沉积; (5) 粘性流动。在离子-共价陶瓷体中是阴阳离子扩散。烧结过程中存在四个阶段: (1) 接触颈的产生; (2) 孔隙率降低; (3) 晶粒长大; (4) 化学反应。烧结过程中往往伴随着气体的产生,这部分气体释放或逸出往往会直接影响到元件的性能。

粉末压制成型后,颗粒系统有两个本征特点:颗粒之间的接触和颗粒之间存在着“空隙”或称孔洞;系统表面能的减少。自由能的降低主要是通过孔洞的收缩来实现的。烧结开始时,孔洞的形状并不是球形,而是由尖角形,圆滑菱形,近球形逐渐向球形过渡,如图 4.6 所示。空位由孔洞体积扩散或晶界扩散至晶界而湮灭,最终导致孔洞消除^[40]。

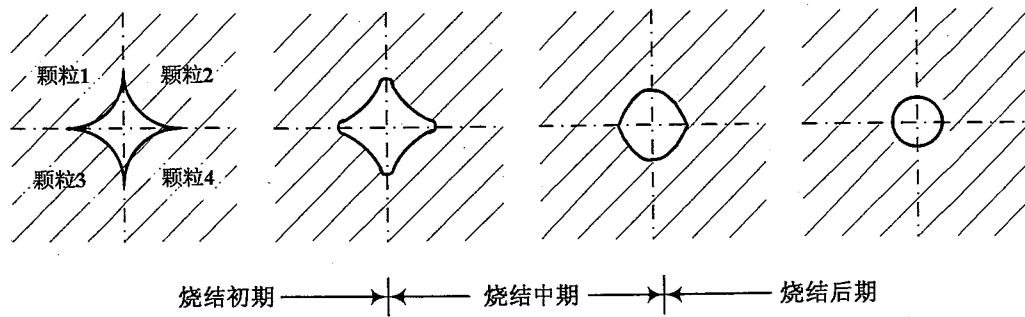


图 4.6 烧结过程

由图 4.5 可知, 相同烧结温度下 (1000℃) 微波烧结能够降低陶瓷体的孔隙率, 这是由于, 微波烧结和常规烧结不同机理造成的。对于常规烧结方式, 由于热量是从样品表面向内部传递, 而气相产物则需要从样品内部向外逸出, 因此, 常常是要么有一部分气体被保留在样品内部, 要么发生气体的剧烈膨胀而造成产品的致密度减小, 空间或孔隙率增加, 若想获得比较致密的产品, 在常规加热方式中, 需要在烧结的同时对体系施以一定的压力才能奏效。若采用微波烧结技术, 由于微波的内加热特点, 热量是从样品中心向外传播, 它与气体逸出方向一致, 可以有效地将气体驱赶出来, 因此, 可以获得致密度高, 孔隙率低的烧结产品。

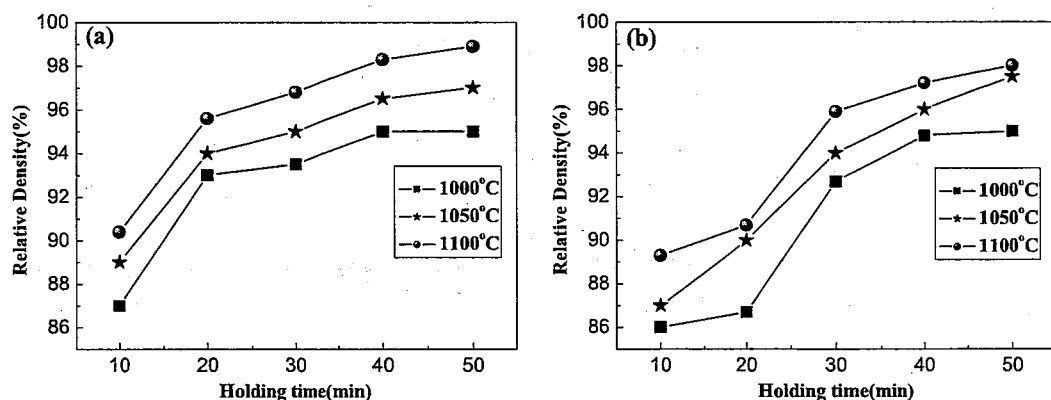
但是, 孔洞与晶界之间运动的相对速度对晶粒生长速率有重要影响。当晶界的运动速度快于孔洞的运动速度时, 会发生晶界与孔洞脱钩, 即晶界脱离孔洞自由运动, 而孔洞被滞留在晶粒内。这种情况会造成晶粒内为数不多的孤立孔洞在烧结末期很难收缩直至消失; 或是可能造成晶粒的异常长大, 因此不论微波烧结还是常规烧结, 孔洞都不可能完全消除。

4.3.3 降低烧结活化能

微波烧结能够显著提高反应动力, 减小烧结活化能^[55]。Kristen H. Brosnan 等人报道^[25]致密化是一个热激活过程, 微波烧结的烧结活化能为 $85 \pm 10 \text{ kJ/mol}$, 微波烧结大大降低了烧结活化能。烧结活化能与致密化速率的关系可以用下式表示:

$$d\rho_r/dt = Ce^{(-E_a/RT)} \quad (4.3)$$

式中 $d\rho_r/dt$ 是致密化速率, E_a 是烧结活化能, T 是烧结温度, R 是气体常数, C 是



4.7 不同烧结温度致密化曲线 (a) 微波烧结; (b) 常规烧结

晶粒尺寸和陶瓷致密度的函数, 当两者变化不大时, C 可视为常数。本文采用 1000°C、1050°C 和 1100°C 三个温度点的原因是温度变化小, 晶粒尺寸变化不大, 因此对于同种烧结方式, 烧结的驱动力可视为相同。可以从烧结时间和相对密度的阿伦尼乌斯曲线 (如图 4.7 所示), 作出 $\ln(\delta\rho_r/\delta t)$ vs $(1/T)$ 的关系如图 4.8 所示。曲线的斜率即是 $-E_a/R$ 。由计算可知, 微波烧结的烧结活化能为 119.7 kJ/mol, 而常规烧结的烧结活化能为 180.4 kJ/mol。因此, 微波烧结降低了烧结活化能。

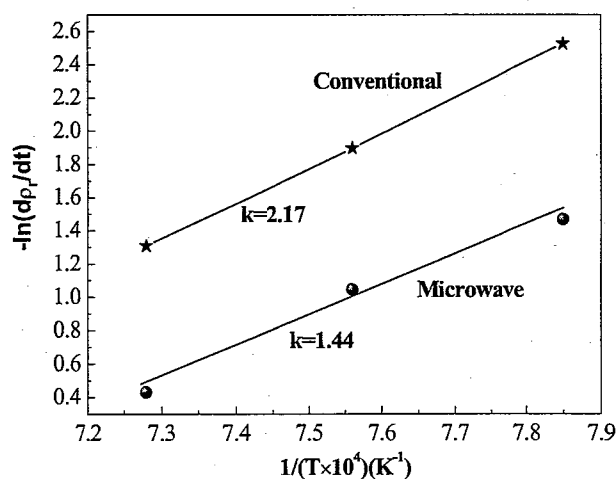


图 4.8 烧结活化能的拟合曲线

4.3.4 降低晶粒生长速率

陶瓷是缺陷敏感材料, 烧结时由于温度的作用, 烧结体不可避免地发生晶界的迁移, 孔隙的球化聚集和长大, 晶粒尺寸长大等现象, 影响陶瓷的物理性能和电学性能。控制晶粒生长是烧结时要考虑的一个重要因素。

晶粒生长过程中, 晶粒尺寸 (即直径) 和保温时间之间的关系, 可以用下式表示:

$$D - D_0 = Kt^{1/2} \quad (4.4)$$

其中, D 是保温时间为 t 时的晶粒尺寸, D_0 是保温时间为 $t=0$ 时的晶粒尺寸, K 是晶粒生长速率常数。如果 $D \gg D_0$, D_0 可忽略不计^[59, 60]。

图 4.9 是 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ 陶瓷体在 1000°C 下, 不同烧结方式的晶粒生长曲线图。可以看出, 随着烧结时间增加, 晶粒的尺寸均逐渐增大, 但常规烧结增长的较快, 为了计算晶粒生长速率, 作出 $(\log D)$ vs $(\log t)$ 关系图可以得到直线, 如图 4.10 所示, 根据直线在纵坐标上的截距可以求得微波烧结晶粒生长速率为 $K_m = 0.620 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1/2}$, 常规烧结晶粒生长速率为 $K_c = 1.107 \mu\text{m} \cdot \text{min}^{-1/2}$ 。微波快速加热的特点及热量传播的均匀性所产生的再一个效果是使杂质在晶界的偏析程度减小, 二次结晶(往往会导致生成过大的晶粒)的可能性也明显减少, 因此, 微波烧结降低了晶粒生长速率, 从而获得细小的晶粒。

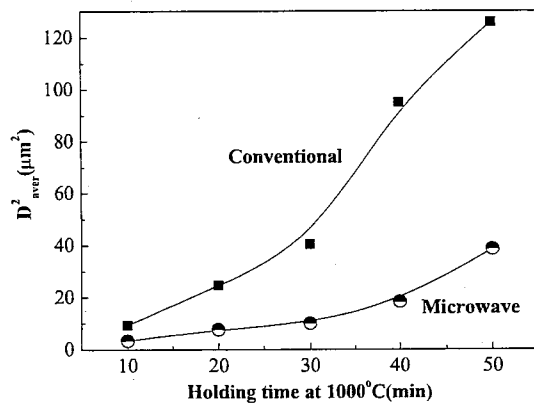


图 4.9 不同烧结方式晶粒生长曲线

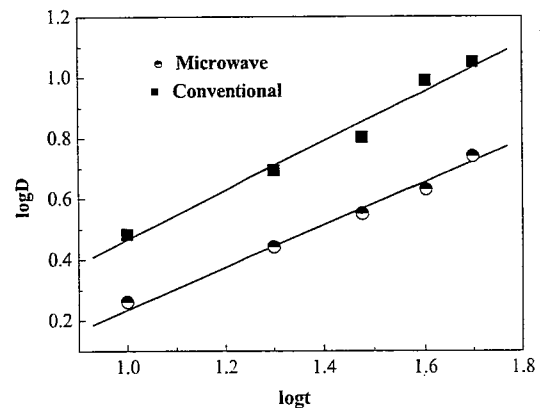


图4.10 $\log D$ vs $\log t$ 关系图及其拟合曲线

4.4 本章小结

采用氧化物法制备的 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料, 经 1000°C 下烧结, 设置保温时间分别为 10, 20, 30, 40, 50min。实验结果表明:

(1) “微波效应”能够增加样品的致密度, 使得气孔尽快排除, 从而降低了孔隙率, 并且烧结时间越短, 微波烧结的优越性越显著。保温 20min 时, 微波烧结后陶瓷体的致密化参数为 0.742, 孔隙率为 7%, 而常规烧结后陶瓷体的致密化参数仅仅为

0.496, 孔隙率为 13.3%。

(2) 微波快速加热的特点及热量传播的均匀性使得杂质在晶粒间界的偏析程度减小, 二次结晶 (往往会导致生成过大的晶粒) 的可能性也明显减少, 因此, 微波烧结降低了晶粒生长速率, 由常规烧结的晶粒生长速率 $K_c=1.107\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ 降为 $K_m=0.620\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$, 从而获得细小的晶粒。

(3) 微波烧结降低了烧结活化能。由常规烧结的烧结活化能 180.4 kJ/mol 降为 119.7kJ/mol。

第五章 结论及展望

本文着重研究了 Pechini 法和氧化物法制备 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料, 并通过对材料进行微波烧结, 探讨了微波烧结的机理。通过实验和结果分析得到以下结论:

(1) 采用 Pechini 法合成了 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料的前驱体, 热分解后的氧化物分别经不同温度下微波煅烧和常规煅烧。微波降低了煅烧温度, 当温度为 650°C 时, 能够形成比较完善的尖晶石结构, 而常规煅烧在 650°C 下仍未形成尖晶石结构。微波煅烧的粉体颗粒粒径比常规煅烧的颗粒粒径细小且颗粒分布均匀。

(2) 对 Pechini 法制备的粉体材料烧结后, 通过 SEM 分析和电学性能测试可知: 1000°C 下微波烧结较常规烧结能够获得微观结构均匀、细小的致密陶瓷体 (相对密度为 96.61%), 制得元件的电阻率 ρ 和 B 值的均匀性较好, ρ 的平均偏差为 4.55%, B 值的平均偏差为 0.31%, 而常规烧结后元件 ρ 的平均偏差为 25.34%, B 值的平均偏差为 1.47%; 微波烧结后样品的晶粒电阻率 ρ_b 和晶界电阻率 ρ_{gb} 较大, 分别为 $307.8\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $368.1\Omega\cdot\text{cm}$; 而常规烧结样品的 ρ_b 和 ρ_{gb} 分别为 $241.4\Omega\cdot\text{cm}$ 和 $277.6\Omega\cdot\text{cm}$ 。

(3) 对氧化物法制备的粉体材料烧结后, 通过比较 1000°C 下微波烧结和常规烧结后样品的微观结构分布和制得元件的 B 值, 电阻率和复阻抗分布, 可以看出相同烧结温度下, 微波烧结能够提高陶瓷体的烧结特性和元件的电学性能, 从而提高了元件的均匀性和一致性。

(4) 通过微波烧结机理分析可知: 相同烧结温度下, 微波烧结能增加样品的致密度, 降低样品的孔隙率; 微波烧结方式的快速和均匀加热的特点, 由常规烧结的晶粒生长速率 $K_c=1.107\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$ 降为 $K_m=0.620\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1/2}$, 从而获得细小的晶粒; 同时微波烧结降低了烧结活化能, 由常规烧结的烧结活化能 180.4 kJ/mol 降为 119.7 kJ/mol 。

(5) 通过 EDS 分析可知: Pechini 法和氧化物法 $\text{Mn}_{0.43}\text{Ni}_{0.9}\text{CuFe}_{0.67}\text{O}_4$ NTC 热敏材料, 经微波或常规烧结, 陶瓷体均由缺铜相 (NiFe_2O_4 和少量 CuMn_2O_4) 和富铜相 (CuO) 组成。

展望:

(1) 尝试烧结不同组分的三元系、四元系 NTC 热敏电阻材料, 研究不同材料的

微波烧结机理和样品在微波场中的温度分布，并掌握不同体系材料微波吸收的规律，这对于制备不同技术指标、不同用途的元件以及进一步提高元件的精度、成品率具有非常重要的意义。

(2) 微波系统的自动化研究及产业化应用。在烧结过程中人为操作的因素有很大的影响，若能够实现微波系统的自动化，高精度、高成品率元件的生产则不仅仅局限在小批量实验中，而且在规模化生产中也将得到广泛应用。

(3) 需要研究球磨工艺，使得粉体达到最佳的粒度分布同时提高球磨效率。