

# Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂对 ZnO 压敏陶瓷晶粒分布特性的影响

王 瑶<sup>1</sup>, 侯宗克<sup>1</sup>, 李建英<sup>1</sup>, 郝留成<sup>2</sup>, 李 凯<sup>2</sup>, 赵新科<sup>2</sup>, 宋继光<sup>2</sup>, 陈晓刚<sup>3</sup>

(1. 西安交通大学 电力设备电气绝缘国家重点实验室, 陕西 西安 710049;

2. 平高集团有限公司, 河南 平顶山 467001; 3. 国网浙江省电力有限公司, 浙江 杭州 310000)

**摘要:**改善晶粒分布的均匀性是获得高性能 ZnO 压敏陶瓷的重要手段之一。本文主要从平均晶粒尺寸、晶粒分布均匀性以及晶粒形状等角度研究了不同 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷试样, 并应用晶粒尺寸分布不均匀系数  $\varepsilon$  和形状参数  $k$  对晶粒进行量化。结果表明: 随着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加, 试样的平均晶粒尺寸  $\varepsilon$  以及  $k$  呈现减小的趋势, 晶粒尺寸分布均匀性改善, 晶粒形状由细长向规整发展, 这些结果也可以很好地解释试样电性能得到改善的原因。分析认为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂后形成的尖晶石相抑制了晶粒的异向生长, 使得晶粒尺寸减小, 晶粒分布均匀性以及晶粒形状得到改善, 而且尖晶石相对大晶粒区晶粒生长的抑制作用比小晶粒区弱。

**关键词:** ZnO 压敏陶瓷; 元素掺杂; 晶粒尺寸; 不均匀系数; 晶粒形状

中图分类号: TM215; TM283 文献标志码: A 文章编号: 1009-9239(2021)10-0041-10

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.10.006

## Effect of Doping Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on Distribution Characteristics of ZnO Varistor Ceramic Grain

WANG Yao<sup>1</sup>, HOU Zongke<sup>1</sup>, LI Jianying<sup>1</sup>, HAO Liucheng<sup>2</sup>,

LI Kai<sup>2</sup>, ZHAO Xinke<sup>2</sup>, SONG Jiguang<sup>2</sup>, CHEN Xiaogang<sup>3</sup>

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University,

Xi'an 710049, China; 2. Pinggao Group Co., Ltd., Pingdingshan 467001, China;

3. State Grid Zhejiang Electric Power Co., Ltd., Hangzhou 310000, China)

**Abstract:** It is one of the important methods to obtain the ZnO varistor ceramics with high-performance by improving the distribution uniformity of grain. In this paper, ZnO varistor ceramics samples doping with different contents of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied from several aspects such as the average grain size, distribution uniformity of grain size, and shape of grain. In addition, the non-uniform coefficient of grain size and the shape parameter were applied for quantification. The results show that with the increase of the doping content of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the average grain sizes, the non-uniform coefficients of grain size, and the shape parameters of the samples decrease generally. It suggests that the distribution uniformity of grain size is improved, and the grain shapes develop from slender to regular, which can also explain the enhance of the electrical properties of the samples. According to the analysis, the spinel phase formed after doping Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibits the anisotropic growth of the crystal grains, which decreases the grain size and improves the uniform distribution and the shape of the grains. In addition, the inhibiting effect of spinel phase on the growth of grains in the large-grain region is weaker than that in the little-grain region.

**Key words:** ZnO varistor ceramics; element doping; grain size; non-uniform coefficient; grain shape

收稿日期: 2020-11-13

基金项目: 国家电网有限公司科技项目 (SGZJ0000KXJS1900180)

作者简介: 王瑶 (1997-), 女 (汉族), 河南南阳人, 硕士生, 主要从事氧化锌压敏电阻缺陷结构与电性能关联特性的研究; 李建英 (1972-), 男 (汉族), 陕西西乡人, 教授, 主要从事高电压与绝缘技术的研究。

## 0 引言

自 1968 年日本发明 ZnO 压敏陶瓷以来, 以 ZnO 压敏陶瓷为核心的无间隙金属氧化物避雷器迅速取代了以 SiC 为核心的带间隙避雷器, 成为电力系统过电压保护的重要装置<sup>[1-4]</sup>。电力系统中, ZnO 压敏陶瓷不仅需要钳制电位, 还需要吸收多余脉冲能

量,其性能直接决定着避雷器的过电压防护水平,关系到电网绝缘配合水平和电网工程造价<sup>[5-7]</sup>。随着电力系统电压等级的提升和先进输电技术的发展,ZnO 压敏陶瓷的服役条件变得更为复杂、严酷,需要承受更恶劣的电、热、力等因素的联合作用,这对 ZnO 压敏陶瓷的性能提出了更高要求<sup>[7-9]</sup>。

当前研究普遍认为,均匀的微观结构是发展高性能 ZnO 压敏陶瓷的基础和前提<sup>[8-10]</sup>。其中,晶粒分布不均匀问题一直是 ZnO 压敏陶瓷不均匀性研究的重点之一,它与 ZnO 压敏陶瓷的电气性能密切相关。一方面,在小电流区,晶粒尺寸的大小和分布会影响 ZnO 压敏陶瓷的电位梯度和电流分布<sup>[1]</sup>。李盛涛等<sup>[11]</sup>研究发现 ZnO 压敏陶瓷中具有几何效应,即存在一个临界厚度,当试样厚度大于临界厚度时,电位梯度几乎不变;当试样厚度小于临界厚度时,电位梯度随厚度降低显著下降。这种现象的产生是由于 ZnO 压敏陶瓷晶粒的尺寸分布不均匀和形状不规整。此外,M BARTKOWIAK 等<sup>[12]</sup>利用 Voronoi 网格仿真发现,试样小电流区电流倾向于集中在电场方向具有更少晶粒数目的导电通路上,可能会导致试样中出现不均匀老化现象。这类似于多柱并联的金属氧化避雷器中出现的各并联柱之间分流不均匀的现象。另一方面,在大电流区,能量耐受能力作为 ZnO 压敏陶瓷最重要的性能之一,也与晶粒尺寸分布密切相关。能量耐受能力与 ZnO 陶瓷的局部温升有关,而温升  $\Delta T$  和温度梯度  $dT/dx$ <sup>[9]</sup> 则取决于结构的不均匀性。李建英等<sup>[8]</sup>发现结构、成分、电流密度的不均匀性均会影响 ZnO 压敏陶瓷的能量耐受密度。HE Jinliang 等<sup>[13]</sup>的计算结果表明,现有商用 ZnO 陶瓷的能量耐受密度仅约为理论值的 1/3,根本原因在于 ZnO 压敏陶瓷内部结构不均匀,导致其提前破坏失效<sup>[10,14-17]</sup>。周万迪等<sup>[18]</sup>发现在脉冲电流下,ZnO 压敏陶瓷的残压也存在不均匀性,本质在于其晶粒尺寸分布不均匀。由此可见,晶粒尺寸分布不均匀性是影响 ZnO 压敏陶瓷电性能的重要因素之一。

综上所述,均匀的晶粒尺寸分布对提升 ZnO 压敏陶瓷的性能至关重要。提高 ZnO 压敏陶瓷结构均匀性的方法有很多,比如提高成分均匀性、改进制造工艺、元素掺杂等。其中,元素掺杂是改善晶粒尺寸分布常用且有效的手段。成鹏飞等<sup>[19]</sup>发现稀土元素掺杂可以抑制晶粒生长和烧结过程中的晶界传质过程,可能导致 ZnO 压敏陶瓷出现“软心

现象,即表层和内层电位梯度差别较大。何金良等<sup>[20]</sup>发现掺杂稀土氧化物后,一方面试样晶粒的尺寸减小,电位梯度提高;另一方面改变了晶界成分,晶界肖特基势垒发生了改变。同样,Sb 掺杂作为调控 ZnO 晶粒尺寸的最主要手段,对晶粒尺寸和分布有巨大影响。 $\text{Sb}_2\text{O}_3$  被普遍认为是晶粒生长抑制剂。马书蕊等<sup>[21]</sup>认为  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  在烧结过程中,反应生成尖晶石相,偏析于晶界处,阻止离子迁移,从而阻碍晶界移动,抑制晶粒长大,同时提高了试样的电位梯度<sup>[22-24]</sup>。此外,张丛春等<sup>[25]</sup>分析了 Sb 元素掺杂对于晶界特性的影响,发现适量的 Sb 元素掺杂可以提升试样的非线性特性。

目前对于 ZnO 压敏陶瓷元素掺杂的研究大多数局限于平均晶粒尺寸这一物理量上,较少关注晶粒尺寸的分布均匀性以及晶粒形状。因此,如何从微观角度量化晶粒尺寸分布的不均匀性以及晶粒的形状,这个问题尚未得到很好的解决,仍需要进一步探索。本文以对晶粒尺寸具有显著抑制作用的 Sb 掺杂 ZnO 压敏陶瓷为例,研究掺杂对晶粒尺寸分布的影响。分别从平均晶粒尺寸、晶粒尺寸分布不均匀性、晶粒形状这 3 个方面探索 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸的演变规律,为进一步认识、量化 ZnO 压敏陶瓷的不均匀性,发展高性能 ZnO 陶瓷提供理论基础和实验依据。

## 1 试验

### 1.1 试样制备

采用固相反应法制备了一系列具有不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  含量的 ZnO 压敏陶瓷试样。选用以下摩尔分数的分析纯原料:(94.42-x)% ZnO、1.20%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、1.10%  $\text{Co}_2\text{O}_3$ 、0.50%  $\text{MnCO}_3$ 、1.30%  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ 、1.48%  $\text{SiO}_2$ 、x%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,其中  $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1.25$ 。按照化学计量比称量后,在行星式球磨机中球磨 12 h,转速为 300 r/min。球磨后的混合浆料,在 80℃ 下烘干、研磨,并过 100 目筛网。将粉体和粘合剂以 100:1 的质量比混合,在粉体中加入质量分数为 3% 的 PVA 水溶液搅拌均匀并造粒。完全烘干得到颗粒后,加入适量蒸馏水,静置陈腐 24 h,在 100 MPa 下将其压制成圆片状生坯。在马弗炉中,将生坯加热至 600℃,排除 PVA 粘合剂。最后,在空气气氛下,将生坯在 1150℃ 下烧结 2 h,得到直径约为 40 mm、厚度约为 10 mm 的致密瓷体。掺杂  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  摩尔分数分别为 0、0.25%、0.50%、0.75%、1.25% 的试样依次命

名为 S1、S2、S3、S4、S5。

## 1.2 测试方法

将试样抛光后,使用 X 射线衍射仪(XRD, Bruker 公司 D8 Advance 型)分析试样的物相组成;使用扫描电子显微镜(SEM, Keyence 公司 VE-8600S 型)观察试样的显微形貌;在试样两端喷制铝电极后,测试电气性能。在室温下,使用万用表(惠普公司 HP 34401A 型)和直流高压源(福克公司 WJ10001D 型)测试试样的电流密度-电场强度( $J-E$ )特性。利用  $J-E$  特性曲线计算试样的电气强度  $E_{1\text{mA}} = U_{1\text{mA}}/d$  和非线性系数  $\alpha = 1/\lg(U_{1\text{mA}}/U_{0.1\text{mA}})$ 。其中,  $U_{1\text{mA}}$  和  $U_{0.1\text{mA}}$  分别为电流密度为  $1\text{ mA/cm}^2$  和  $0.1\text{ mA/cm}^2$  时试样两端的电压,  $d$  为试样厚度。泄漏电流密度  $J_L$  为试样两端施加  $0.75U_{1\text{mA}}$  电压时试样的电流密度。

## 2 结果与分析

### 2.1 组成结构与电气性能

图 1 为不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷试样的 XRD 谱图。

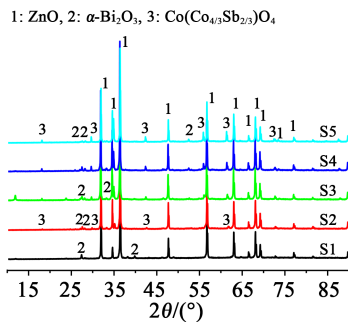


图1 不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷的 XRD 谱图

Fig.1 XRD patterns of the ZnO varistor ceramic with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  content

由图 1 可知,试样中主要的晶相有 ZnO 相、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$  相和尖晶石相( $\text{Co}_{4/3}\text{Sb}_{2/3}\text{O}_4$ ),这些晶相在相关研究中已被广泛报道<sup>[26-28]</sup>。其中,试样 S1 中未掺杂  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,因此未能识别出尖晶石相。此外,在不同试样中,尖晶石相衍射峰有所差别。计算得到试样 S1~S5 中尖晶石相的峰高与 ZnO 主晶相峰高的比值分别为 0、0.24、0.40、0.45 和 0.61。随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,尖晶石相的相对峰强逐渐增加,说明  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂能够促进试样中尖晶石相的生成。

图 2 是 ZnO 压敏陶瓷抛光表面的背散射 SEM 照片。从图 2 可以看出,所有试样中均能观察到生长良好的 ZnO 晶粒,即图中的灰色部分。ZnO 晶粒

被尖锐的尖晶石相钉扎,且周围被浅色的富 Bi 相包围。此外,图 2 中还可以观察到极小部分的黑色区域,这些黑色区域对应 ZnO 压敏陶瓷试样中的闭气孔<sup>[29]</sup>。不同试样中,ZnO 晶粒的尺寸不尽相同。随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,晶粒尺寸显著减小。仅通过肉眼难以直观判断尺寸减小后晶粒尺寸大小的分布状态以及规整度,因此,有必要量化晶粒尺寸分布的不均匀性。

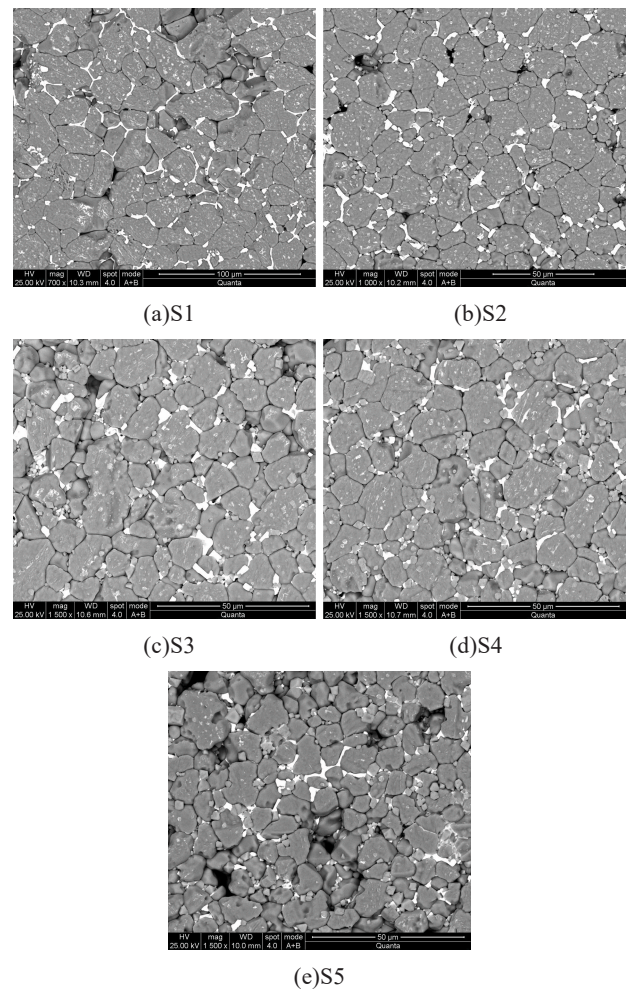


图2 氧化锌压敏陶瓷表面背散射 SEM 照片

Fig.2 Back scattering SEM pictures of ZnO varistor ceramics

表 1 是不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量 ZnO 压敏陶瓷的电气参数。从表 1 可以看出,随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,试样的电气强度  $E_{1\text{mA}}$  逐渐增大,泄漏电流密度  $J_L$  逐渐减小,非线性系数  $\alpha$  明显增大。这说明随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量适量的增加,试样的电气性能逐渐改善,与众多研究结果相一致<sup>[21,23,25]</sup>。

表1 不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷电气参数Tab.1 Electrical parameters of ZnO varistor ceramics with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  content

试样	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ 摩尔分数/%	$E_{1mA}/(\text{V}/\text{mm})$	$\alpha$	$J_L/(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$
S1	0	80.3	20.2	11.3
S2	0.25	147.1	53.1	3.4
S3	0.50	214.5	58.6	3.0
S4	0.75	226.3	83.1	2.8
S5	1.25	265.7	93.5	2.7

## 2.2 晶粒尺寸分析

### 2.2.1 晶粒尺寸统计

晶粒尺寸作为表征 ZnO 压敏陶瓷的最基本微观参数之一,其大小以及分布的准确测量和有效表征对研究 ZnO 压敏陶瓷微观结构与宏观电气性能之间的内在联系具有重要的意义。

采用 imageJ 软件对不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量试样的 SEM 图片进行处理,借助图像二值化以及边界识别技术,计算每一个晶粒的面积和周长<sup>[30]</sup>。以试样 S3 的 SEM 图(图 2(c))为例,处理结果如图 3 所示。统计每种试样的平均晶粒尺寸如图 4 所示。从图 4 可以看出,随着  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂量的增加,试样的平均晶粒尺寸从  $18.01 \mu\text{m}$  逐渐减小至  $8.87 \mu\text{m}$ ,与众多研究结果一致<sup>[21-22,24]</sup>。说明掺杂的  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  反应生成了尖晶石相,该相在晶界处偏析。根据 ZnO 晶粒的生长动力学可知,尖晶石相的钉扎效应抑制了晶粒的生长,导致晶粒尺寸变小<sup>[31]</sup>。晶粒尺寸减小,试样的电气强度降低,这个规律与表 1 中 ZnO 压敏陶瓷的电气性能相对应。

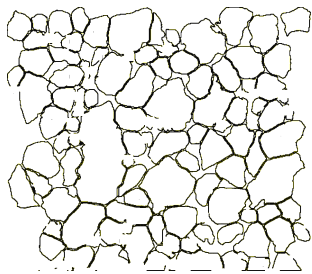
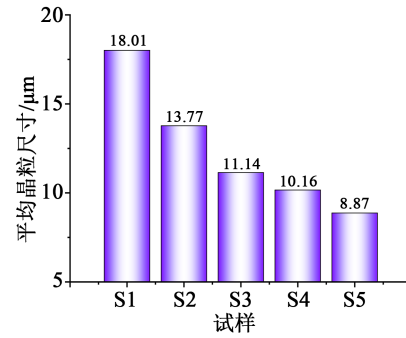


图3 试样 S3 的图像处理结果

Fig.3 Image processing result of sample S3

### 2.2.2 晶粒尺寸分布不均匀性分析

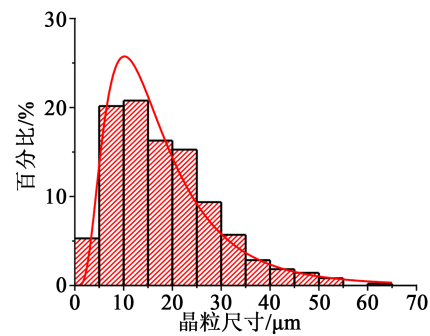
平均晶粒尺寸是所有晶粒尺寸的平均值,不能衡量每一个晶粒尺寸的大小及其分布情况。为了分析晶粒尺寸分布的不均匀性,考虑每个晶粒尺寸

图4 不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷的平均晶粒尺寸Fig.4 Average grain size of ZnO varistor ceramics with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  content

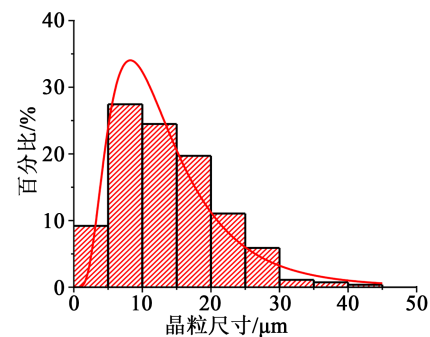
的大小,绘制晶粒尺寸分布直方图,如图 5 所示。从图 5 可以看出,不同试样的晶粒尺寸分布规律都接近于对数正态分布,所以采用对数正态分布概率密度函数对其进行拟合<sup>[9,32]</sup>,如式(1)所示。

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} d\sigma} e^{-\frac{(\ln d - \mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1)$$

式(1)中: $f(d)$ 表示密度分布函数; $d$ 表示晶粒尺寸; $\mu$ 表示对数均值; $\sigma$ 表示对数标准差。拟合结果如图 5 中曲线所示,具有良好的拟合度,拟合所得的统计学参数列于表 2 中。为了进一步验证晶粒尺寸的对数正态分布规律,采用 P-P 图(probability plot)对不同  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂含量试样的晶粒尺寸进行拟合度分



(a)S1



(b)S2

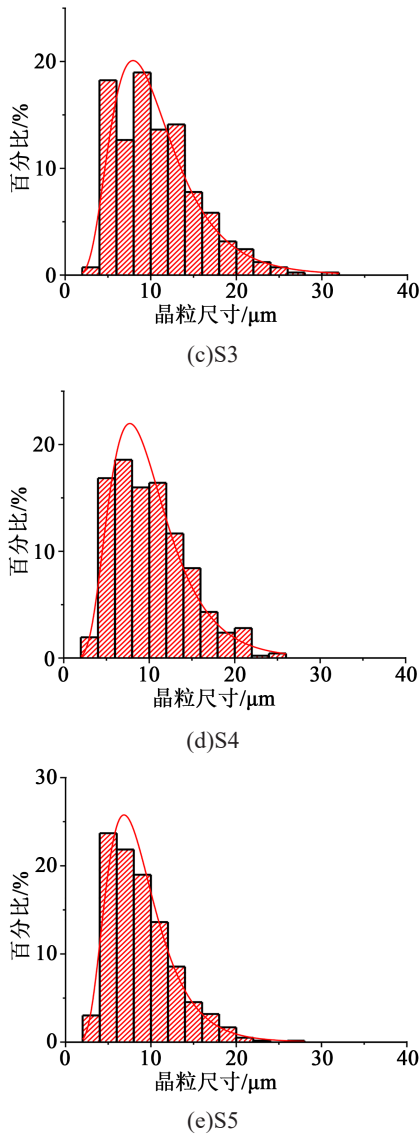


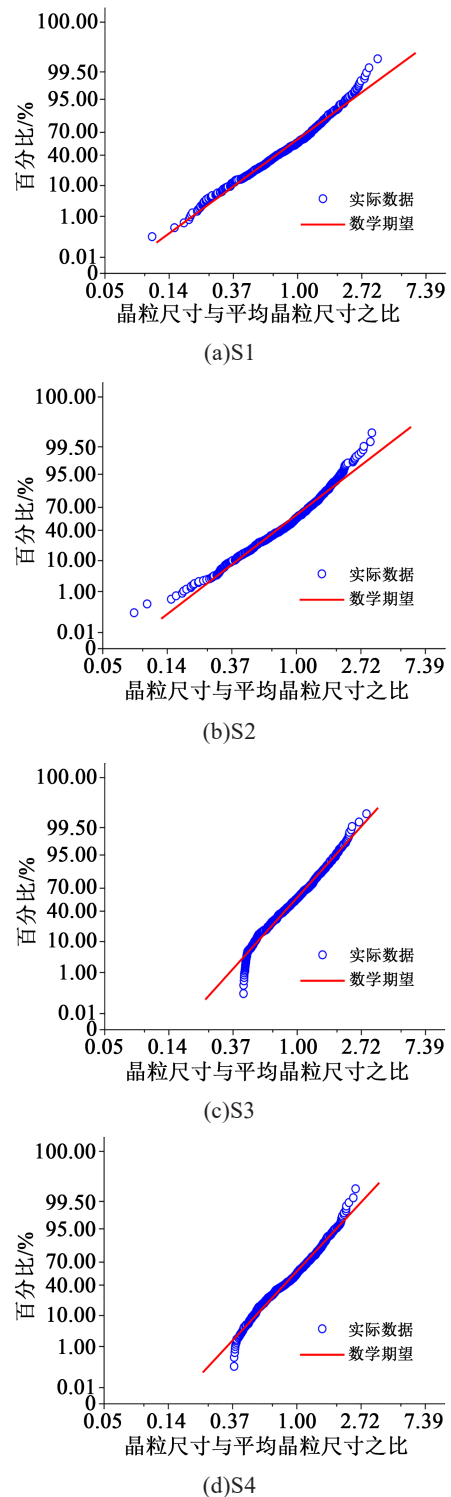
图5 不同  $Sb_2O_3$  掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸分布直方图

Fig.5 Histogram of grain size distribution of ZnO varistor ceramics with different  $Sb_2O_3$  content

析,如图6所示。在P-P图中,横坐标代表晶粒的分位数(晶粒尺寸与平均晶粒尺寸之比),纵坐标代表相应对数正态概率密度分布函数的累计概率<sup>[33]</sup>。从图6可以看出,绝大多数代表实际数据的点落在了代表对数正态分布期望的直线上,表明大多数晶粒尺寸确实满足对数正态分布的规律。

综上所述,ZnO压敏陶瓷的晶粒尺寸分布服从对数正态分布的规律,但是不同的试样对应不同的拟合统计学参数,表明不同试样的晶粒尺寸分布分散程度不同。为了更直观地对比不同  $Sb_2O_3$  掺杂试样晶粒尺寸分布不均匀性的差异,对每个试样的晶

粒尺寸分布概率密度函数进行归一化处理,结果如图7所示。从图7可以看出,理想情况下所有的晶粒尺寸完全一致。此时,归一化后试样所有晶粒尺寸大小均为1,对应的概率密度函数为单位冲击函数,如图中竖直虚线所示。若晶粒尺寸大小不一,



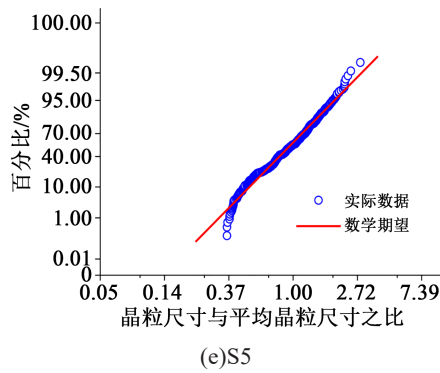


图6 不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸的P-P图  
Fig.6 Probability plots of the ZnO varistor ceramics with different Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

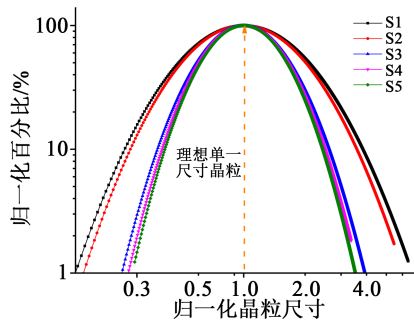


图7 不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷的晶粒尺寸分布归一化结果  
Fig.7 Normalized grain size distribution of ZnO varistor ceramics with different Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

则归一化后的曲线半峰宽增大。半峰宽越大,说明晶粒尺寸分布越不均匀。图7中试样归一化后的概率密度函数半峰宽随着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加而变窄,说明晶粒尺寸分布变得均匀。此外,图7中5种试样对应的曲线中,S1和S2相距较近,S3、S4和S5相距较近,说明试样S2和S3的半峰宽大小之间存在突变现象。这意味着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量增加到某一值时,试样的晶粒尺寸分布不均匀性会有一个较大的改善。

为了探究不同 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量试样晶粒尺寸分布均匀程度与平均晶粒尺寸的关系,绘制出不同试样晶粒尺寸分布归一化后半峰宽和平均晶粒尺寸的关系图,如图8所示。从图8可以看出,半峰宽的大小和平均晶粒尺寸大小存在正相关关系,即试样的平均晶粒尺寸越小,晶粒尺寸分布越均匀。表明减小晶粒尺寸大小能够有效改善晶粒尺寸的分布,提高试样的微观晶粒尺寸分布均匀性。

上述分析均为定性说明试样晶粒尺寸分布的不均匀程度。为了定量描述,本研究定义晶粒尺寸

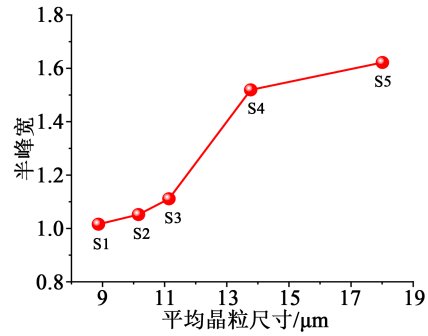


图8 ZnO 压敏陶瓷的晶粒尺寸分布半峰宽与平均晶粒尺寸关系

Fig.8 Relation between the peak width at half height and average grain size of ZnO varistor ceramics

分布不均匀系数( $\varepsilon$ )这一参数,如式(2)~(4)所示<sup>[9]</sup>。

$$E(X) = e^{\mu + \sigma^2/2} \quad (2)$$

$$SD(X) = \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} (e^{\mu + \sigma^2/2}) \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{SD(X)}{E(X)} = \sqrt{e^{\sigma^2} - 1} \quad (4)$$

式(2)~(4)中: $\mu$ 表示对数数学期望; $\sigma$ 表示对数标准差; $E(X)$ 表示对数正态分布的数学期望; $SD(X)$ 表示对数正态分布的标准差;计算出不同 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量试样对应的晶粒尺寸分布不均匀系数如表2所示。

表2 不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂含量的 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸分布拟合参数

Tab.2 Fitting parameters of grain size distribution of ZnO varistor ceramics with different Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

参数	S1	S2	S3	S4	S5
$\mu$	2.712	2.464	2.275	2.229	2.096
$\sigma$	0.626	0.595	0.452	0.429	0.415
$E(X)$	18.319	14.027	10.774	10.186	8.865
$SD(X)$	12.689	9.142	5.130	4.579	3.843
$\varepsilon$	0.693	0.652	0.476	0.450	0.434

表2中的  $E(X)$  代表对数正态分布的数学期望,即按照对数正态分布求出的平均晶粒尺寸。 $E(X)$  的数值大小和前面实际统计的平均晶粒尺寸相差不大,再次说明了晶粒尺寸分布服从对数正态分布规律的合理性。另外,随着 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的增加,试样的  $\varepsilon$  逐渐减小,晶粒尺寸分布更加均匀。且试样 S3、S4 和 S5 对应的  $\varepsilon$  相差较小,远小于试样 S1 和 S2 的  $\varepsilon$ ,与之前的结论一致。这可能是由于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂后,

形成的尖晶石相在一定程度上抑制了晶粒的生长,减少了极大晶粒的形成,从而改善了晶粒尺寸分布的均匀性。

晶粒尺寸分布越均匀,在一定程度上会减少试样中的电流聚集现象,从而避免在局部区域集中产生大量热量,使试样发生穿孔、炸裂或热崩溃等失效行为。因此,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的掺杂对提升 ZnO 压敏陶瓷的电气性能具有重要意义,与表 1 中试验结果相对应<sup>[8]</sup>。另外,晶粒尺寸分布不均匀系数的引入可以量化研究 ZnO 压敏陶瓷晶粒尺寸分布的不均匀性,为深入研究 ZnO 压敏陶瓷微观结构不均匀性提供了潜在的思路和方法。

### 2.3 晶粒形状分布分析

#### 2.3.1 晶粒形状参数

在 ZnO 压敏陶瓷中,如果晶粒生长良好,则其晶粒形状接近于正六边形,晶粒尺寸分布均匀,瓷体致密、气孔较少。但实际烧结过程中会存在晶粒生长不规则的现象,出现细长晶粒或其他形状晶粒<sup>[34]</sup>。这些晶粒的出现,会影响单位长度上的晶界数,进而影响试样的电气强度。由此可见,规则的晶粒形状对于提升 ZnO 压敏陶瓷的性能也有着重要的影响<sup>[35]</sup>。本小节利用晶粒周长和面积的关系,定量地描述晶粒的形状。

对于不同 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量的试样,其晶粒周长和面积关系的散点图如图 9 所示。图 9 中散点代表实际数据点,这些数据点均近似分布在一条直线附近,因此对实际数据线性拟合,计算拟合直线对应的斜率。不同 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 掺杂量试样拟合直线对应的斜率  $k$  大小不一,S1、S2、S3、S4、S5 的斜率分别为 4.999、4.647、4.867、4.525、4.501。为了定量地描述晶粒的形状,需要找出晶粒形状和直线斜率  $k$  之间的关系。

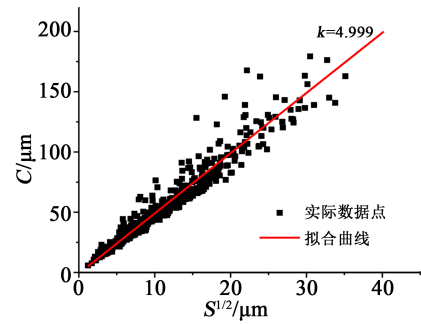
如果 ZnO 晶粒生长良好,则其形状接近于正六边形。对于多边形来说,其周长和开根号后的面积之间呈现线性关系,且比例系数的大小与边数  $n$  有关,具体关系如式(5)~(6)所示。

$$C = k \sqrt{S} \quad (5)$$

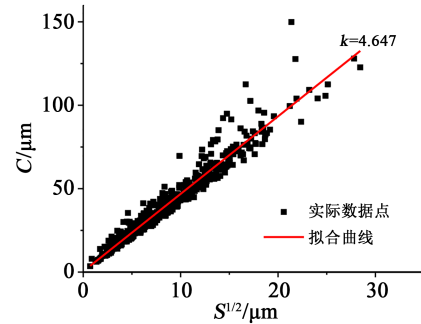
$$k = 2 \sqrt{n \cdot \tan(180/n)} \quad (6)$$

式(5)~(6)中: $C$ 表示正多边形的周长; $S$ 表示正多边形的面积; $n$ 表示正多边形的边数; $k$ 表示形状参数。由式(6)可知, $k$ 值是正多边形边数 $n$ 的单调函数,因此 $k$ 值可用来衡量正多边形边数的大小,即作为衡量晶粒形状的参数,定量描述晶粒几何形状。

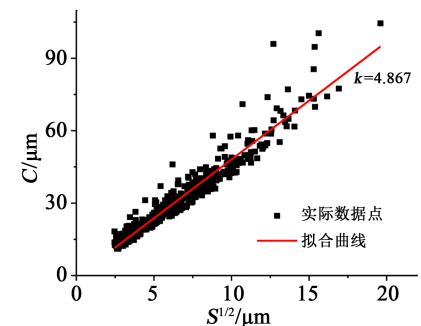
随着正多边形边数  $n$  的不断增大,晶粒周长和面积关系对应的斜率  $k$  逐渐减小,表明晶粒的形状由细长向正多边形趋近,逐渐接近理想状态。晶粒生长最终理想的平面形状为正六边形,对应的  $k$  的理论值约为 3.72。显然,根据试样的斜率  $k$ ,实际烧结所得 ZnO 压敏陶瓷试样均未达到正六边形这一理想



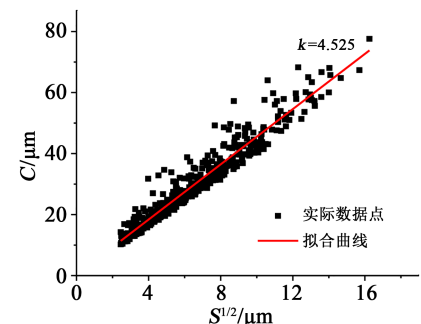
(a) S1



(b) S2



(c) S3



(d) S4

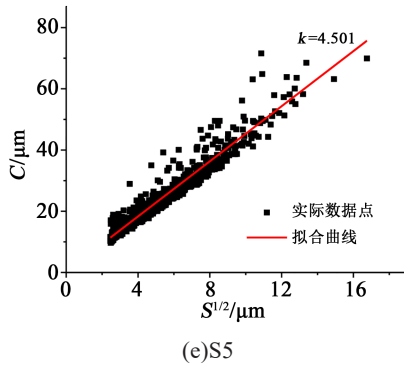


图9 不同 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂含量的 $\text{ZnO}$ 压敏陶瓷的晶粒周长与面积关系

Fig.9 The relationship between the perimeter and area of the grains of  $\text{ZnO}$  varistor ceramics with different  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  content

状态。但相比于未掺杂 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的试样S1,掺杂了 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的试样形状参数 $k$ 均有所减小。这表明 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂后生成的尖晶石相可抑制晶粒异向生长。此外,对于掺杂不同含量 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 的试样,S3试样的斜率较大,可能是由于尖晶石相数量有限,分布过于集中导致部分区域晶粒形状变形较严重。但从整体上来看,随着 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加,形状参数 $k$ 大体呈现减小的趋势,说明 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂量与尖晶石相对晶粒异向生长的抑制程度密切相关。

### 2.3.2 大、小晶粒区的晶粒形状分布

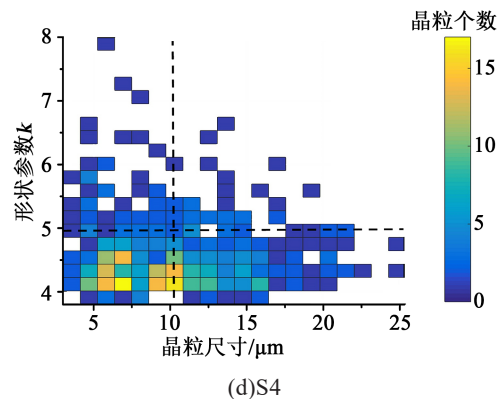
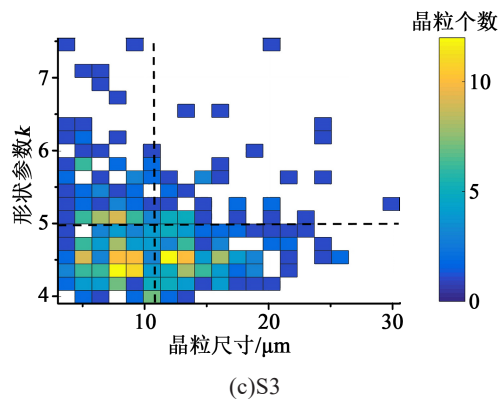
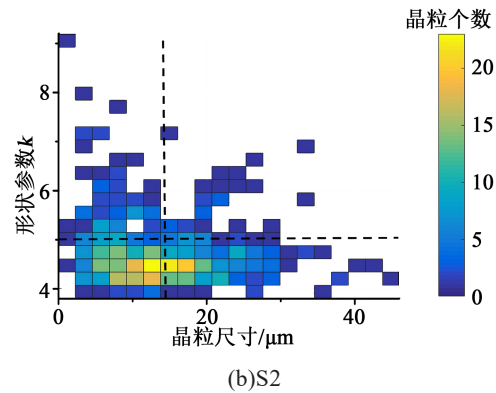
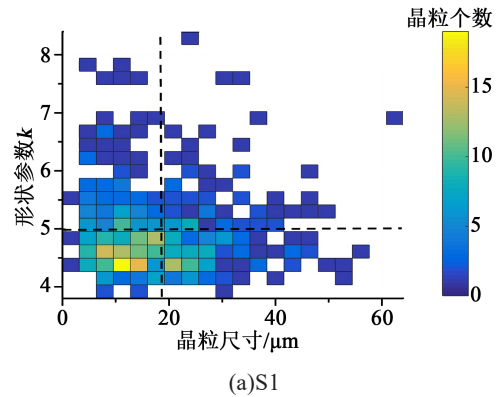
上述研究仅仅反映了每种试样所有晶粒的平均形状,而没有对每种试样中不同尺寸的晶粒进行详细的描述。为了研究单个试样不同尺寸晶粒的形状分布情况,计算出每种试样单个晶粒尺寸的形状参数 $k$ ,如图10所示。从图10可以看出,无论晶粒尺寸大小,均存在形状不规则的晶粒,但是小晶粒区形状参数分布较为集中,大晶粒区分布较为分散,这一现象与图9相一致。此外,随着 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂量的增加,形状参数 $k$ 较大的晶粒数量明显减小,说明 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 掺杂后,形成的尖晶石相抑制了晶粒的不规则生长。

为了定量地描述大、小晶粒区晶粒形状参数 $k$ 的分散程度,选用统计学中的决定系数 $R^2$ 来衡量,具体的表达式为式(7)。

$$R^2(y, \hat{y}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} = 1 - \frac{SSE}{SST} \quad (7)$$

式(7)中: $y_i$ 代表样本真值; $\hat{y}$ 代表样本均值; $n$ 代表样本数量; $\bar{y}$ 代表拟合值; $SSE$ 代表残差平方和; $SST$ 代表总平方和。决定系数 $R^2$ 的取值范围为 $[0, 1]$ , $R^2$ 越

接近1,代表数据拟合程度越高。本研究将每种试样所有晶粒面积开根号后的均值作为大、小晶粒区的分界线,拟合后对应的决定系数 $R^2$ 如表3所示。



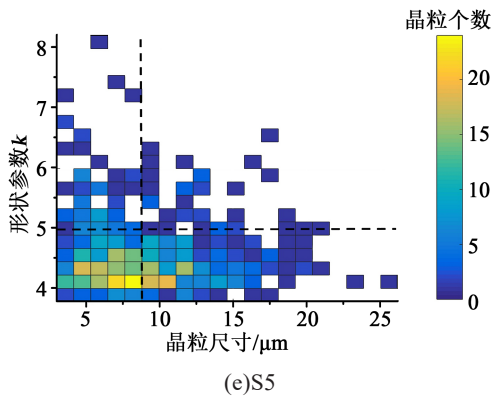


图10 不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂含量的ZnO压敏陶瓷晶粒尺寸和形状参数的关系

Fig.10 The relationship between grain size and shape parameter of ZnO varistor ceramics with different Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

从表3可以看出,所有试样大晶粒区对应的决定系数 $R^2$ 均小于小晶粒区对应的决定系数 $R^2$ ,说明小晶粒区拟合程度较好。这表明小晶粒区的晶粒形状较为相似,大晶粒区的晶粒形状相差较大,说明尖晶石相对大晶粒生长的抑制作用较弱,导致大晶粒区的晶粒形状差异较大。从总体上看,决定系数均接近于1,拟合程度较高,验证了该拟合方法的合理性。

表3 不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂含量ZnO压敏陶瓷对应的决定系数 $R^2$   
Tab.3 Corresponding determination coefficient  $R^2$  of ZnO varistor ceramics with different Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content

项目	S1	S2	S3	S4	S5
小晶粒区 $R^2$	0.964	0.967	0.940	0.937	0.925
大晶粒区 $R^2$	0.912	0.926	0.911	0.927	0.916
总体 $R^2$	0.929	0.941	0.920	0.931	0.919

### 3 结论

(1)随着Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增加,ZnO压敏陶瓷试样的平均晶粒尺寸逐渐减小,说明掺杂Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>越多,形成的尖晶石相对晶粒生长的抑制作用越显著。

(2)统计结果显示不同Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量ZnO压敏陶瓷试样的晶粒尺寸均服从对数正态分布,通过定义晶粒尺寸分布不均匀系数 $\epsilon$ 来表征晶粒尺寸分布的不均匀性,发现随着Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增加, $\epsilon$ 减小,晶粒尺寸分布更加均匀。

(3)根据晶粒周长和面积的对应关系,通过拟

合引入了表征晶粒形状的参数 $k$ 。从总体上看,随着Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>掺杂量的增加,形状参数 $k$ 呈现下降趋势,晶粒形状更接近于标准的正六边形,且大晶粒区晶粒形状分布比小晶粒区分散,说明尖晶石相对大晶粒区晶粒生长的抑制作用较弱。

### 参考文献:

- [1] 王振林,李盛涛.氧化锌压敏陶瓷制作及应用(第二版)[M].北京:科学出版社,2017.
- [2] KOBAYASHI M. Development of gapless surge arresters and application of them to power system facilities[C]//33rd International Conference on Lightning Protection. Estoril, Portugal: IEEE,2016:1-6.
- [3] 王彤,曾彦珺,李怡,等.金属氧化物避雷器故障类型比较研究及事故分析[J].绝缘材料,2015,48(9):47-52.
- [4] GUO Men, WANG Yao, WU Kangning, et al. Revisiting the effects of Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on multiscale defect structures and relevant electrical properties in ZnO varistors[J]. High Voltage, 2020, 5(3): 241-248.
- [5] 郭锦波,胡军,孟鹏飞,等.深度限制特高压系统操作过电压对避雷器的要求[J].高电压技术,2017,43(12):4132-4138.
- [6] 朱焕杰,林建辉.金属氧化物避雷器的运行故障分析及监测方法[J].绝缘材料,2008,41(3):56-59.
- [7] 刘胜军,乔红军,刘超,等.220kV金属氧化物避雷器不拆高压引线的预试方法[J].绝缘材料,2007,40(4):60-61.
- [8] 李建英,胡楠,李盛涛,等.提高ZnO压敏电阻片能量耐受能力的方法与途径[J].电瓷避雷器,1998(2):33-39.
- [9] LIU Wenfeng, ZHANG Lei, KONG Fanyi, et al. Enhanced voltage gradient and energy absorption capability in ZnO varistor ceramics by using nano-sized ZnO powders[J]. Journal of Alloys and Compounds,2020,828:154252.
- [10] TOPCAGIC Z, TSOVILIS T, KRIZAJ D. Modeling of current distribution in zinc oxide varistors using Voronoi network and finite element method[J]. Electric Power Systems Research,2018, 164:253-262.
- [11] 李盛涛,刘辅宜,李博.电极边缘效应对ZnO压敏电阻片通流能力的影响[J].电瓷避雷器,1996(5):40-43.
- [12] BARTKOWIAK M, MAHAN G D, MODINE F A, et al. Voronoi network model of ZnO varistors with different types of grain boundaries[J]. Journal of Applied Physics, 1996, 80(11): 6516-6522.
- [13] HE Jinliang, HU Jun. Discussions on nonuniformity of energy absorption capabilities of ZnO varistors[J]. IEEE Transactions on Power Delivery,2007,22(3):1523-1532.
- [14] EDA K. Destruction mechanism of ZnO varistors due to high currents[J]. Journal of Applied Physics,1984,56(10):2948-2955.
- [15] BARTKOWIAK M, COMBER M G, MAHAN G D. Failure modes and energy absorption capability of ZnO varistors[J]. IEEE Transactions on Power Delivery,1999,14(1):152-162.
- [16] HE Jinliang, ZENG Rong, CHEN Qingheng, et al. Nonuniformity

- ty of electrical characteristics in microstructures of ZnO surge varistors[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1): 138-144.
- [17] TOPCAGIC Z, MLAKAR M, TSOVILIS T E. Electrothermal and overload performance of metal-oxide varistors[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2020, 35(3): 1180-1188.
- [18] 周万迪, 张升, 张磊, 等. 氧化锌电阻片在脉冲电流下的残压分散性研究[J]. 电瓷避雷器, 2020(1): 16-22.
- [19] 成鹏飞, 李盛涛. 掺杂稀土氧化物的 ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系压敏陶瓷中的“软心”[J]. 材料研究学报, 2006, 20(4): 394-398.
- [20] 何金良, 胡军, 林元华. 稀土掺杂的高电压梯度 ZnO 压敏电阻[J]. 中国科学 E 辑, 2009, 39(1): 109-113.
- [21] 马书蕊, 施利毅, 钟庆东, 等. 添加剂对氧化锌电阻片电学性能影响的研究进展[J]. 电瓷避雷器, 2005(6): 31-37.
- [22] ASOKAN T, FREER R. Characterization of spinel particles in zinc oxide varistors[J]. Journal of Materials Science, 1990, 25(5): 2447-2453.
- [23] ITO M, TANAHASHI M, UEHARA M, et al. The  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  addition effect on sintering ZnO and ZnO+Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1997, 36(11A): L1460-L1463.
- [24] 李潇, 卢振亚, 陈奕创, 等.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  和  $\text{MgO}$  复合掺杂的高梯度氧化锌压敏陶瓷材料[J]. 稀有金属材料与工程, 2015, 44(S1): 128-132.
- [25] 张丛春, 周东祥, 龚树萍.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  掺杂对 ZnO 压敏陶瓷晶界特性和电性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2001, 29(6): 602-605.
- [26] HUANG Yuwei, WU Kangning, TANG Zhuang, et al. Investigation of electrical inhomogeneity in ZnO varistor ceramics based on electronic relaxations[J]. Ceramics International, 2019, 45(1): 1110-1114.
- [27] WONG J. Microstructure and phase transformation in a highly non-Ohmic metal oxide varistor ceramic[J]. Journal of Applied Physics, 1975, 46(4): 1653-1659.
- [28] LIN Jiajun, LI Shengtao, HE Jinqiang, et al. Zinc interstitial as a universal microscopic origin for the electrical degradation of ZnO-based varistors under the combined DC and temperature condition[J]. Journal of the European Ceramic Society, 2017, 37(11): 3535-3540.
- [29] 祝志祥, 张强, 朱思宇, 等. 脉冲电场下 ZnO 压敏陶瓷动态击穿过程研究[J]. 无机材料学报, 2019, 34(7): 715-720.
- [30] MARCOMINI R F, de SOUZA D M P F. Caracterização microestrutural de materiais cerâmicos utilizando o programa de processamento digital de imagens Image J Microstructural characterization of ceramic materials using the image digital processing software Image J[J]. Associação Brasileira de Cerâmica, 2011, 57(341): 100-105.
- [31] 何恺, 吴婕婷, 于仁红, 等.  $\text{ZrO}_2$  掺杂 ZnO 压敏瓷的性能及晶粒生长研究[J]. 电瓷避雷器, 2015(4): 73-77.
- [32] DONEGAN S P, TUCKER J C, ROLLETT A D, et al. Extreme value analysis of tail departure from log-normality in experimental and simulated grain size distributions[J]. Acta Materialia, 2013, 61(15): 5595-5604.
- [33] TUCKER J C, CHAN L H, ROHRER G S, et al. Tail departure of log-normal grain size distributions in synthetic three-dimensional microstructures[J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2012, 43(8): 2810-2822.
- [34] 李盛涛, 刘辅宜, 贾广平. 氧化锌压敏陶瓷击穿的几何效应与微观结构的关系[J]. 西安交通大学学报, 1996(11): 60-64.
- [35] 陈小川. 高能 ZnO 压敏电阻 15kJ 能量测试开裂现象和岩矿相组织关系的研究[J]. 电瓷避雷器, 1996(3): 40-42.