

等离子放电烧结制备 10ScSZ 细晶块体及其烧结温度探究

赵晓慧, 姚 蕾, 李天君, 张梦霏, 潘 伟

(清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

摘 要: 采用燃烧法制备 10ScSZ 粉体, 通过等离子放电烧结 (SPS) 制备 10ScSZ 细晶致密陶瓷块体。根据 SPS 上下电极间距随烧结温度的变化绘制烧结曲线, 在 1200 °C 附近电极间距最小, 判断陶瓷致密化温度在 1200 °C 左右。为验证该方法的可靠性, 选取 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 °C 作为烧结温度分别制备样品。结果表明, 在 1150 °C 烧结的 10ScSZ 样品具有最高的致密度, 达到 99.4%, 且具有平均晶粒尺寸为 194 nm 的细晶结构, 与推测结果基本相符。该实验结果证实了在 SPS 烧结中通过烧结曲线判断合适的烧结温度是一种高效可行的方法。

关键词: 10ScSZ; 烧结曲线; 放电等离子烧结; 电导率

中图分类号: TQ174.75⁺8.11; TM911.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0500-05

氧离子固态电解质是一类具有高的氧离子电导率而电子电导率可以忽略不计的陶瓷固体氧化物。它具有高的能量转换效率, 且在转换的过程中不会产生氮化物、硫化物等有害物质, 因此被视为环境友好型材料, 在固态燃料电池 (SOFCs)、固态氧化物电解池 (SOECs)、氧传感器、催化剂、氧泵等领域具有重要的应用^[1-3]。

Sc₂O₃ 稳定的 ZrO₂ (ScSZ) 在稀土单掺杂 ZrO₂ 基固态电解质中具有最高的电导率, 在中等温度下能够达到合适的电导率, 是一种发展较为成熟, 具有很大应用前景的固态电解质材料^[4]。其中, 又以 10 mol% Sc₂O₃ 稳定 ZrO₂ (10ScSZ) 的电导率最高, 800 °C 时, 可达到 0.12 S/cm^[3]。现有的研究表明, 氧离子在垂直于晶界方向的传导速率比晶格内的传导速率低几个数量级^[5-7], 平行于晶界的传导速率比晶粒内部高 2~3 个数量级^[8]。传统烧结方法制备 10ScSZ 需要较高的烧结温度和较长的烧结时间, 且制备的样品致密度不高, 晶粒尺寸较大, 通常为 1~5 μm。厚度为 1~2 nm 的晶界与微米级的晶粒相比, 在整个材料的占比很低。晶粒细化能够大大增加晶界的体积比, 在固体电解质中形成连续的氧离子传导网络^[8], 形成平行于晶界的氧离子传导快速通道, 有利于整体电导率的提高。并且, 细晶强化作用能够提高材料的力学性能。因此, 减小 10ScSZ 块体陶瓷的晶粒尺寸具有重要意义。

为尽可能减小晶粒尺寸, 考虑采用等离子放电烧

结 (SPS) 制备 10ScSZ 块体陶瓷。SPS 是利用脉冲能、放电脉冲压力和焦耳热产生的瞬间高温场来实现粉体快速烧结的一种新型烧结工艺技术^[9]。在烧结过程中, 上下电极施加直流脉冲电流, 瞬间产生放电等离子体, 使粉体颗粒自身均匀地产生焦耳热, 表面活化而快速烧结成型。此外, 上下压头对粉体施加压力, 使粉体产生塑性变形, 促使粉体烧结^[9]。相对于传统烧结方法, SPS 具有热效率高, 产热均匀, 烧结时间短, 烧结温度低等优点^[10,11]。因此, 采用 SPS 烧结容易获得组织细小均匀、致密度高的材料。此外, 合适的烧结工艺是制备高质量块体材料的必要条件。在一般实验过程中, 通常需要进行多次尝试性实验以获得合适的烧结条件, 对时间和能源是极大的浪费。在 SPS 烧结过程中, 上下电极的位移可以被监测, 因此有可能根据上下电极间距随温度的变化绘制烧结曲线, 分析烧结过程, 从而判断合适的烧结温度。

在本研究中, 采用燃烧法制备 10ScSZ 粉体, 通过等离子放电烧结方法制备 10ScSZ 的细晶致密陶瓷块体, 并通过烧结曲线快速判断合适烧结温度。

1 实 验

采用燃烧法^[12-14]制备 10ScSZ 粉体。按照化学计量比准确称量可溶性金属盐前驱体 ZrO(NO₃)₂·2H₂O、Sc(NO₃)₃·6H₂O 和燃料 CO(NH₂)₂, 分别溶于适量的去

收稿日期: 2019-02-19

基金项目: 国家自然科学基金 (51323001)

作者简介: 赵晓慧, 女, 1994 年生, 博士生, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62772859, E-mail: zhaoxh16@mails.tsinghua.edu.cn

离子水中, 充分搅拌, 使其混合均匀。将混合均匀的溶液转移到 SiO_2 坩埚中, 在 $250\text{ }^\circ\text{C}$ 的热台上加热, 蒸发水分。当溶液变得粘稠后, 将坩埚转移至提前预热到 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 的马弗炉 (CARBOLITE, CWF 1200) 内。燃烧反应在炉内迅速发生, 并在几分钟内完成, 同时在马弗炉出气口产生白烟和刺激性气味。反应完成后形成干燥、脆性的白色泡沫状粉体, 用研杵捣碎后成为颗粒细小、蓬松的粉末。将上述方法制备的粉体在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h, 去除残余含碳物质。

为防止颗粒团聚, 将燃烧法制备的粉体进行球磨。以 ZrO_2 球、无水乙醇为球磨介质, 磨球与粉体的质量比为 20:1, 在球磨机 (FRITSCH, pulverisette 6) 中以 300 r/min 的转速球磨 4 h。球磨后的粉体通过旋蒸去除乙醇, 然后在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱内干燥过夜。将干燥后的粉体过孔径 $74\text{ }\mu\text{m}$ (200 目) 筛, 即可获得分散的 10ScSZ 粉末。

采用等离子放电烧结 (SPS, LABOX-225, Japan) 制备 10ScSZ 块体陶瓷。将燃烧法制备的粉体填充到直径为 10 mm 的石墨模具中, 升温速率为 $100\text{ }^\circ\text{C/min}$, 烧结压力为 40 MPa 。升至目标温度保温 5 min 后释放压力并自然冷却至室温。上述方法制备的 10ScSZ 块体在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 下煅烧 1 h 进行脱碳处理。

采用激光粒度仪 (Mattersizer 2000) 测试粉体的粒径分布。采用 X 射线衍射分析仪 (XRD, Rigaku, D/max-RB) 表征粉体和块体的物相结构。采用场发射扫描电子显微镜 (SEM, MERLIN VP Compact) 观察块体的显微结构, 并统计晶粒尺寸。采用电化学工作站 (Solartron, SI 1296 Dielectric Interface; SI 1260 Interface/grain-phase analyzer) 测试样品的电学性能, 测试频率范围为 1 Hz 至 8 MHz , 扰动电压为 50 mV 。

2 结果与讨论

2.1 烧结曲线

为制备细晶、高致密度的 10ScSZ 块体材料, 需要探究合适的 SPS 烧结温度。在本实验中, 希望通过测试 SPS 上下电极间距随温度的变化情况, 高效判断合适的烧结温度, 测试结果如图 1 所示 ($600\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$)。需要说明的是, 图 1 纵坐标压头实时位移表示的是烧结过程中电极间距相对于未升温 (室温, 加载压力 40 MPa) 时电极间距的变化量。可知, 在约 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 电极间距随温度的升高而变大; 从约 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 电极间距随烧结温度的升高而减小; 在 $1170\text{ }^\circ\text{C}$ 左右电极间距达到最小, 并在 $1170\sim 1240\text{ }^\circ\text{C}$ 之间基本保持不变; $1240\text{ }^\circ\text{C}$ 以后, 电极间距再次变大。在烧结过程中, 上下电极与石墨压头、填充粉体/块体间始终保持紧密接触, 电极间距的变化直接反映了粉体/块体的体积变化。

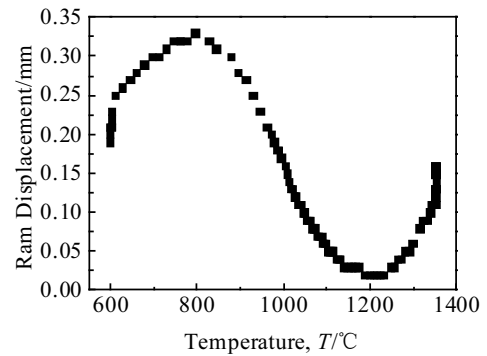


图 1 $600\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$ 之间 SPS 压头实时位移 (电极间距相对于室温时的变化量) 随烧结温度的变化

Fig.1 Real-time ram displacement of SPS during heating between $600\sim 1350\text{ }^\circ\text{C}$

随温度升高, 电极间距变化主要受两方面因素的影响: 一是由于粉体烧结, 间隙变小, 使上下电极间距减小; 二是由于石墨压头、粉体和块体均存在热膨胀, 使上下电极间距变大。在烧结阶段, 致密化带来的体积收缩效果远大于热膨胀造成的体积增大, 因此在烧结过程中前者对电极间距变化起主导作用。因此根据烧结曲线, 判断在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 之前, 电极间距变大主要是由于石墨压头和 10ScSZ 粉体的热膨胀; 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 左右粉体开始烧结, 并在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右烧结致密; 而 $1240\text{ }^\circ\text{C}$ 之后, 由于块体已经基本致密, 块体的热膨胀使电极间距再次变大。因此, 判断合适的烧结温度在 $1200\sim 1240\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。为验证这一猜测, 在 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ 附近选取 5 个温度点, 分别为 $1050, 1100, 1150, 1200,$ 和 $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 进行烧结, 研究不同烧结温度对样品致密度和晶粒尺寸的影响。

2.2 结构和相组成

图 2a 为燃烧法制备的 10ScSZ 粉体的 XRD 图谱, 表明粉体以纯 c 相存在。通过激光粒度分析仪测试得到粉体的中值粒径 $d_{0.5}=119\text{ nm}$ 。

不同温度烧结样品的 XRD 图谱如图 2b 所示。与粉体的 XRD 图谱相比, 出现了 β 相。通过 Jade 6.0 对全谱进行拟合, 得到不同烧结温度下各相的含量, 结果如表 1 所示。其中 C_c 和 C_β 分别表示 c 相和 β 相的含量。随烧结温度的升高, c 相向 β 相转变。

图 3 为不同温度烧结样品的 SEM 照片。从图中可以明显观察到, 烧结温度为 $1150\text{ }^\circ\text{C}$ 时气孔最少, 且分布较为均匀。为统计晶粒尺寸, 通过在 SEM 照片上截取线段并统计截线上的晶粒数目, 即可获得局部区域内的平均晶粒尺寸, 可用以下公式表示^[15]:

$$D = \frac{1.56l}{N} \quad (1)$$

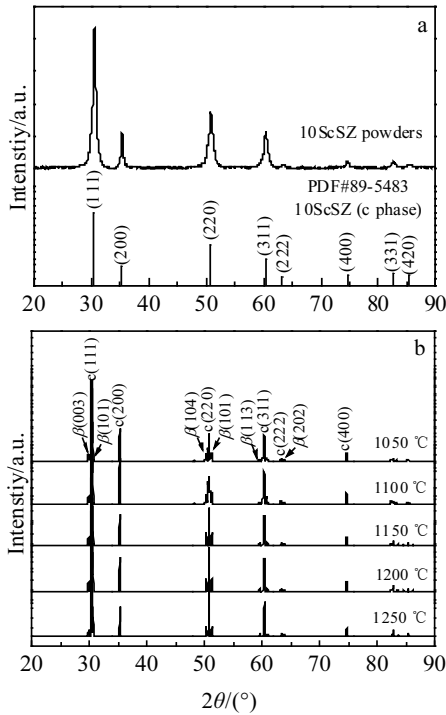


图 2 粉体和不同烧结温度样品的 XRD 图谱

Fig.2 XRD patterns of as-prepared powders (a) and specimens sintered at different temperatures (b)

其中, l 为截线长度, N 为相应截线段穿过的晶粒数目, D 为平均晶粒尺寸。其中, 在每个样品表面选取 4 个不同的区域进行统计, 每个样品参与统计的晶粒数目为 300~500 个, 结果如表 1 所示。其中, 1150 °C 烧结样品的平均晶粒尺寸为 194 nm, 相对于粉体晶粒尺寸

表 1 不同温度烧结样品中相含量、平均晶粒尺寸和致密度
Table 1 Phase content, average grain size and relative density of samples sintered at different temperature

Parameter	Sintering temperature/°C				
	1050	1100	1150	1200	1250
$C_c/\%$	46.1	42.8	42.5	32.7	33.2
$C_\beta/\%$	53.9	57.2	57.5	67.3	66.8
Average grain size/nm	166	183	194	226	309
Relative density/%	98.5	98.4	99.4	99.0	98.1

长大较少, 说明 SPS 在制备细晶、高致密度块体材料的同时, 确实能够有效抑制晶粒长大。随着烧结温度的升高, 晶粒发生明显长大, 1250 °C 烧结的样品平均晶粒尺寸达到了 309 nm。

根据文献报道^[3,16-18], 晶粒尺寸对相结构的转变有重要影响。由表 1 可知, β 相含量随烧结温度的升高而增多, 即与平均晶粒尺寸呈正相关, 与文献报道结果相符。

2.3 致密度

样品的理论密度可按照下述公式计算:

$$\rho_{\text{theory}} = \sum \rho_i v_i \quad (2)$$

其中, ρ_i 为组分 i 的理论密度, v_i 为组分 i 的体积分数, 通过 Jade 对 XRD 谱图进行拟合得到。

根据阿基米德法, 分别测量样品在空气中的质量 m_1 和在水中的质量 m_2 , 以计算样品的实际密度:

$$\rho = \frac{m_1 \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{m_1 - m_2} \quad (3)$$

比较样品的实际密度和理论密度, 可得到致密度:

$$\rho_{\text{relative}} = \frac{\rho}{\rho_{\text{theory}}} \quad (4)$$

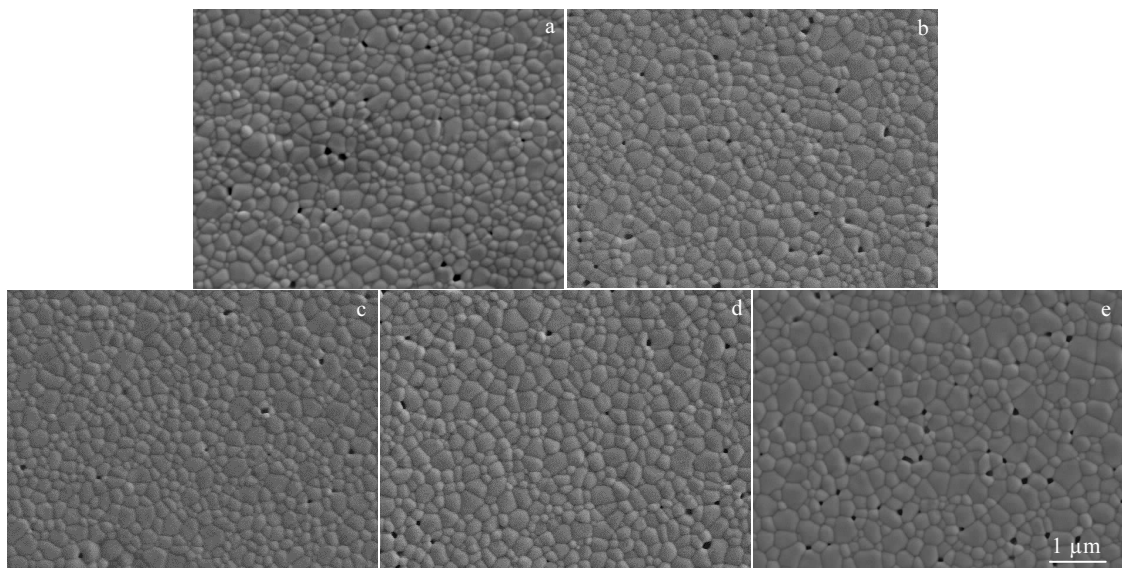


图 3 不同温度下烧结 10ScSZ 样品的 SEM 照片

Fig.3 SEM images of the 10ScSZ sintered at different temperatures: (a) 1050 °C, (b) 1100 °C, (c) 1150 °C, (d) 1200 °C, and (e) 1250 °C

表 1 中也给出了 10ScSZ 块体致密度随 SPS 烧结温度的变化情况。结果显示，在所选用的温度下，通过 SPS 烧结均可以制备高致密度（均>98%）的细晶 10ScSZ 块体材料。其中，当烧结温度为 1150 °C 时，样品的致密度最高，达到了 99.4%，与 SEM 图片的结果一致，与上文烧结曲线的结果基本一致。表明通过烧结曲线判断致密化温度的方法是可靠的。

对比图 1 和表 1，最佳烧结温度略低于最小电极间距对应的温度，可能存在以下几个原因：1) 探索的烧结工艺有限，未在 1150 °C 至 1250 °C 之间再探索其他烧结温度，可能在该温度区间内存在更合适的烧结温度（但 1150 °C 烧结的样品已经具有非常高的致密度和较小的晶粒尺寸，该烧结温度已经可以被认为是比较理想的烧结条件，且由于 SPS 采用红外探测器测温，精度有限，即使设置了较小的温度间隔也难以测准）；2) 粉体烧结、致密化需要一定的时间，而在测试烧结曲线过程中升温速度快，未进行保温，因此测试烧结曲线过程中陶瓷致密化滞后，致密化温度略高于实际所需的温度。

此外，在 1150 °C 之前，样品的致密度随烧结温度的升高而变大，之后致密度随烧结温度的升高反而降低。结合相含量变化和 SEM 照片，在样品达到相当高的致密度后，继续升高烧结温度难以进一步提高致密度，晶粒长大导致的相变可能是造成 1150 °C 之后进一步升高烧结温度而致密度下降的原因。

2.4 电导率

交流阻抗谱是一种常用的电学性能测试手段，其原理如下^[19,20]：对于一个稳定的线性系统，输入一个角频率为 ω 的正弦波扰动信号，如电压 $E\sin\omega t$ ，该系统会产生一个角频率为 ω 的正弦波电流 $I\sin(\omega t + \theta)$ ，

其中 $\omega=2\pi f$ ， f 为交流频率， t 为时间， θ 为电流相对于电压的相位移。此时固态电解质的阻抗可用以下公式表示：

$$Z = \frac{E \sin \omega t}{I \sin(\omega t + \theta)} = Z' + jZ'' \tag{5}$$

在多晶固态电解质中，垂直电极方向的电阻由晶粒电阻、晶界电阻和电极电阻组成，忽略电极电阻，其等效电路可用图 4a 表示。其交流阻抗谱一般可分离为 2 个圆弧，从高频到低频分别对应晶粒和晶界电阻。根据式(6)，可得到相应的电导率：

$$\sigma = \frac{l}{RS} \tag{6}$$

其中， l 为块体上下电极的间距， S 为电极的面积。

图 4b 为 1150 °C 烧结样品在 400 °C 测试温度下的交流阻抗谱，其中黑点为实验测试结果，实线为根据图 4a 的等效电路进行拟合的结果。两者具有极好的一致性，表明采用该模型进行拟合得到的电导率结果可靠。

固态离子电解质的电导活化能 E_a 和电导率 σ 具有如下关系：

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} e^{-E_a/kT} \tag{7}$$

其中， σ 为热力学温度 T 下的电导率， k 为玻尔兹曼常数。

根据式(7)，可以获得电导率与温度的关系，即 Arrhenius 曲线，如图 4c 所示。其中黑点为实验测试结果，具有良好的线性关系，其线性拟合结果如实线所示。计算得到样品的激活能为 1.448 eV，高于文献报道值 (0.67 eV^[8])。这是由于本实验制备的样品含有大量 β 相。由于 β 相晶格中的氧空位为完全有序状态，与 c 相相比，氧离子电导率低几个数量级^[21,22]，造成了样品的整体电导率较低。

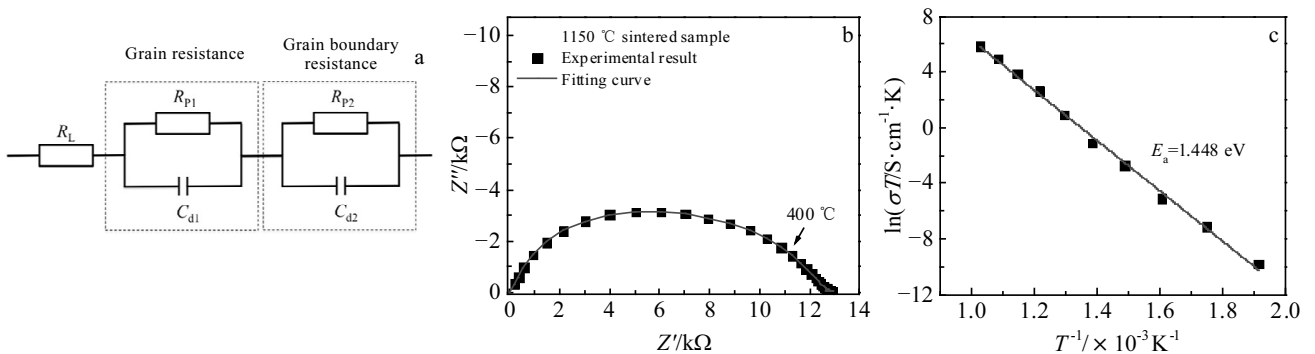


图 4 固态电解质的等效电路图；1150 °C 烧结的 10ScSZ 块体在 400 °C 时的交流阻抗谱和 Arrhenius 曲线

Fig.4 Equivalent circuit of solid ionic electrolyte (a); electrochemical impedance spectra (the measured temperature is 400 °C) (b) and Arrhenius curve of the sample sintered at 1150 °C (c)

3 结 论

1) 采用燃烧法可以制备 10ScSZ 粉体, 通过放电等离子烧结可在 1150 °C 制备致密度为 99.4%, 平均晶粒尺寸为 194 nm 的高致密度、细晶 10ScSZ 块体材料。

2) 结合烧结曲线, 分析 SPS 制备 10ScSZ 的烧结过程: 在 800 °C 左右粉体开始烧结, 并在 1150 °C 左右烧结致密。

3) 在放电等离子烧结制备陶瓷块体材料时, 通过烧结曲线判断合适的烧结温度是一种高效可靠的方法。

4) 最合适的烧结温度略低于最小上下电极间距对应的温度。

参考文献 References

- [1] Liu Xuli, Ma Junfeng, Liu Wenhua *et al.* *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*[J], 2001, 20(1): 24
- [2] Ormerod R M. *Chemical Society Reviews*[J], 2003, 32(1): 17
- [3] Yao L, Liu W, Ou G *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(20): 10 795
- [4] Yamamoto O, Arachi Y, Sakai H *et al.* *Ionics*[J], 1998, 4(5-6): 403
- [5] Schlupp M V F, Scherrer B, Ma H *et al.* *Physica Status Solidi (a)*[J], 2012, 209(8): 1414
- [6] Cheng L, Chen W, Kunz M *et al.* *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(3): 2073
- [7] An J, Park J S, Koh A L *et al.* *Scientific Reports*[J], 2013, 3: 2680
- [8] Tuller H L. *Solid State Ionics*[J], 2000, 131(1-2): 143
- [9] Gao Lian(高 濂), Miyamoto Hiroki(宫本大树). *Journal of Inorganic Materials*(无机材料学报)[J], 1997, 12(2): 129
- [10] Wang Xiufen(王秀芬), Zhou Xiya(周曦亚). *China Ceramics* (中国陶瓷)[J], 2006, 42(7): 14
- [11] Feng Haibo(冯海波), Zhou Yu(周 玉), Jia Dechang(贾德昌). *Materials Science and Technology*(材料科学与工艺)[J], 2003, 11(3): 327
- [12] Fumo D A, Morelli M R, Segadaes A M. *Materials Research Bulletin*[J], 1996, 31(10): 1243
- [13] Jain S R, Adiga K C, Verneker V R P. *Combustion and Flame*[J], 1981, 40: 71
- [14] Lakshmi V V, Bauri R, Gandhi A S *et al.* *International Journal of Hydrogen Energy*[J], 2011, 36(22): 14 936
- [15] Mendelson M I. *Journal of the American Ceramics Society*[J], 1969, 52 (8): 443
- [16] Sillassen M, Eklund P, Pryds N *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2010, 181(23-24): 1140
- [17] Joo J H, Choi G M. *Solid State Ionics*[J], 2008, 179(21-26): 1209
- [18] Lei Z, Zhu Q. *Solid State Ionics*[J], 2005, 176(37-38): 2791
- [19] Shi Meilun(史美伦). *AC Impedance Spectroscopy Principles and Applications*(交流阻抗谱原理及应用)[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2001: 1
- [20] Cao Chunan(曹楚南), Zhang Jianqing(张鉴清). *An Introduction to Electrochemical Impedance Spectroscopy*(电化学阻抗谱导论)[M]. Beijing: Science Press, 2002: 20
- [21] Ishii T. *Solid State Ionics*[J], 1995, 78(3-4): 333
- [22] Shimazu M, Isobe T, Ueno A *et al.* *Solid State Ionics*[J], 2012, 182(1): 120

Preparation of Fine-Grained 10ScSZ bulks by Spark Plasma Sintering and Investigation of Sintering Temperature

Zhao Xiaohui, Yao Lei, Li Tianjun, Zhang Mengfei, Pan Wei

(State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Fine-grained compact in which 10 mol% scandia stabilized zirconia (10ScSZ) bulks were sintered by SPS taking combustion-synthesis powders as raw materials. The densification process of as-processed powders was investigated by measuring the real-time ram displacement of SPS during heating. It is estimated that the densification temperature of this material is around 1200 °C, at which the ram displacement is the minimum. In order to verify the effectiveness of the approach, 1050, 1100, 1150, 1200, 1250 °C were chosen as the sintering temperature to prepared bulk samples. The results reveal that the 10ScSZ sample sintered at 1150 °C has the highest relative density, reaching 99.4%, and a fine grain structure with an average grain size of 194 nm, which is basically consistent with the speculated results. An efficient and reliable method is proposed and confirmed for judging the proper SPS sintering temperature through the densification development.

Key words: 10ScSZ; densification; SPS; conductivity

Corresponding author: Pan Wei, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62772858, E-mail: panw@mail.tsinghua.edu.cn