

# 连续 CO<sub>2</sub> 激光制备 ZrO<sub>2</sub> 快离子导体研究

辜建辉 郑启光 陶星之 王涛

(华中理工大学激光技术国家重点实验室, 武汉, 430074)

孙家枢

(天津理工学院, 天津, 300191)

**摘要:** 本文报导了一种制备 ZrO<sub>2</sub> 高温快离子导体的新方法, 使用连续 CO<sub>2</sub> 激光束在非平衡条件下熔凝 CaO 及 MgO 稳定的 ZrO<sub>2</sub> 快离子导体, 激光作用时间只有几分钟。在室温至 1000℃ 的范围内测量了样品的电导率, 其结果与国外用常规方法制得的同类快离子导体的研究结果相当。

**关键词:** 快离子导体 高功率 CO<sub>2</sub> 激光束

## Sintering of ZrO<sub>2</sub> superionic conductor using CW CO<sub>2</sub> laser beam

*Gu Jianhui, Zheng Qiguang, Tao Xingzi, Wang Tao*

(National Laboratory of Laser Technology, HUST)

*Sun Jiashu*

(Tianjin Institute of Science and Technology)

**Abstract:** A new method to produce ZrO<sub>2</sub> superionic conductor has been proposed. Under the condition of nonequilibrium, using CW CO<sub>2</sub> laser beam to sinter the specimen of the composite of ZrO<sub>2</sub> and stabilizing agents CaO and MgO, a few minutes after the ZrO<sub>2</sub> superionic conductor can be obtained. The measurement results shows that the electronic conductivity of the specimens in the range from room temperature to 1000℃ is nearly same as the products by using common methods.

**Key words:** superionic conductor high-power CW CO<sub>2</sub> laser beam

## 一、引言

快离子导体又称为固体电解质, 国内外对其研究已有几十年历史, 发现了多种快离子导体体系, 并开发了部分产品。它在能量存储与转换系统中有着广阔的应用前景, 其中的氧离子导体作为敏感材料在高温燃烧过程控制、钢铁熔炼过程测控以及废气监测等领域有着独特的应

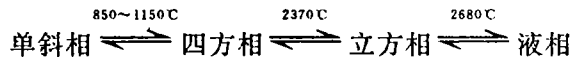
用。

氧离子导体中最具有代表性的是  $ZrO_2$ ，而这种高温致密陶瓷具有很大的晶格能和稳定的结构状态，其液相转变温度为  $2680^\circ C$ ，质点迁移需较高的激活能才能进行，所以高温陶瓷特别难以烧结。用常规方法制备  $ZrO_2$  快离子导体，其烧结过程需几小时至几十小时<sup>[1]</sup>，周期长，过程难控制。自 1984 年日本学者首创用大功率  $CO_2$  激光束非平衡合成结构陶瓷材料新方法后，激光合成陶瓷方法逐渐为人们所重视。本文是首次报导利用高功率连续  $CO_2$  激光束制备快离子导体功能陶瓷技术，探讨激光熔凝方法制备  $ZrO_2$  快离子导体的工艺参数，并对制备出的样品进行微观结构和电性能等测试分析。

## 二、实验原理及过程

目前常规方法烧结高温陶瓷主要有常压烧结法、热压烧结法、反应烧结法和热等静压法等，在这些方法中，一般都需加烧结助剂，这样一则影响烧结后晶体的高温强度，二则使其导电性能变差。由于陶瓷材料对  $10.6\mu m$  激光有较好的吸收，利用高能激光束在非平衡条件下制备  $ZrO_2$  快离子导体的优点之一就是不需烧结助剂，且整个烧结过程可控。

对于纯  $ZrO_2$ ，在室温时是单斜相，在加热过程中，随着温度的不断升高，晶体结构会发生以下可逆变化：



在上述相变过程中，由立方相到单斜相的转变中伴随着约 5% 的体积收缩，这种体积变化往往使样品在由高温冷却到室温时发生破裂，而无法应用。另外由于立方相时的导电离子——氧离子空位在变为单斜相时，其导电性受到破坏。因此，为了稳定  $ZrO_2$  的高温相，需在  $ZrO_2$  中加入适当的稳定剂，以得到室温下的立方固溶体，从而制备出稳定氧化锆的快离子导体。

实验中选用了  $CaO$  和  $MgO$  两种稳定剂按一定比例与纯  $ZrO_2$  粉末混合，在  $1300^\circ C$ 、 $20MPa$  下预热压制成  $\varnothing 10mm \times 2mm$  的圆柱形样品，利用 HGL-85 型  $2kW$  CW  $CO_2$  激光器，在约  $\varnothing 7mm$  直径光斑辐照下制备  $ZrO_2$  快离子导体，其典型的加热-降温时间与激光功率的关系见图 1。激光功率从  $300W$  升至  $1800W$  是一个很快的加热升温过程，在  $1800W$  功率下保温约  $30s$ ，使激光辐照区的样品充分熔融后，较快地从  $1800W$  降至约  $1000W$ ，然后从  $1000W$  降至零是一个相对较慢的过程。制得的  $8\%mol$   $CaO$  稳定  $ZrO_2$  为青白色半透明椭球状晶体， $8\%mol$   $MgO$  稳定  $ZrO_2$  为白色不透明面胞状晶体。

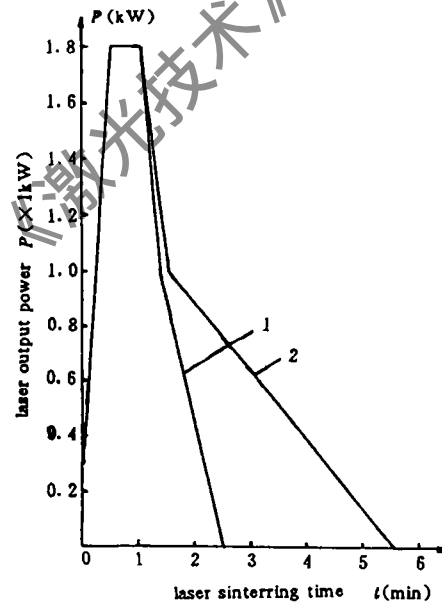


Fig. 1 Illustration of heating and cooling process of specimen with laser beam  
1— $ZrO_2$  with stabilizing agent  $CaO$   
2— $ZrO_2$  with stabilizing agent  $MgO$

### 三、样品微观结构观测

样品的微观结构观测,是为了了解激光熔凝 ZrO<sub>2</sub> 快离子导体过程中工艺参数对 ZrO<sub>2</sub> 晶体的结晶形式、取向、晶粒形状、尺寸等晶体生长情况的影响,从而为进一步的研究提供参考依据。

使用扫描电镜分别观测了样品表面和断面的微观结构情况。图 2 为 ZrO<sub>2</sub>-8mol% CaO 和 ZrO<sub>2</sub>-8mol% MgO 样品的表面显微结构放大照片,其放大倍数分别为 100 倍和 15 倍,可以看



Fig. 2 Sweep electron microscope (SEM) photograph of the surface of the specimens  
a—ZrO<sub>2</sub>-8mol% CaO b—ZrO<sub>2</sub>-8mol% MgO

出结晶的表面并不平整,出现了亚宏观台阶,台阶的宽度约几~几十微米,长度为几十~一百多微米,且有一些气孔和凹陷的不规则分布。这些台阶型表面的形成,是因为 ZrO<sub>2</sub> 晶体含有较多的光滑界面,而在光滑界面上,不同位置的吸附分子具有不同的势能,在台阶上转折处的势能最低,此处即成为生长位置。在光滑界面上,由于晶

体缺陷(位错或孪晶界)促成了二维成核而形成了台阶。这种亚宏观的台阶由于 ZrO<sub>2</sub> 晶体中不同的光滑界面而有不同的走向。

图 3 是 ZrO<sub>2</sub>-8mol% CaO 和 ZrO<sub>2</sub>-8mol% MgO 样品的断面放大照片,放大倍数分别为 100 倍和 200 倍。从断面照片中可以明显地看到柱状胞晶结构,其生长方向为平行于激光束入射方向,极少数为偏离的枝晶,这是



Fig. 3 SEM photograph of the cross-section of the specimens  
a—ZrO<sub>2</sub>-8mol% CaO b—ZrO<sub>2</sub>-8mol% MgO

是由于在激光作用方向的较大温度梯度决定了胞状晶的生长方向,而在光束截面上的光强分布不均匀性,在晶体中形成了垂直光束入射方向的微小温度场梯度,从而出现了部分侧向生长的枝晶。在晶体内部柱状胞晶的形成是因为激光停止作用

后,出现了组分过冷层,平坦界面的稳定性遭到破坏,在干扰作用下形成胞状晶界,然后在 ZrO<sub>2</sub> 晶体中生长速率各向异性作用下向熔体内推进而形成形状各异的胞状组织。

### 四、样品电导率测试

电导率是检验快离子导体样品性能的最重要参数。ZrO<sub>2</sub> 快离子导体的应用一般是在高温环境中,它在室温下是绝缘体,其电导率随着温度的上升而迅速增大,直至成为可导电的固体电解质。我们在室温至 1000℃ 的范围内测量了 ZrO<sub>2</sub> 快离子导体的电导率( $\sigma$ )曲线,如图 4 所示。

图 4 中,ZrO<sub>2</sub>-8mol% MgO 的电导率是沿着晶体生长方向测量的,ZrO<sub>2</sub>-8mol% CaO 则是

垂直于晶体生长方向测量的,所以 MgO 稳定的  $ZrO_2$  样品的电阻率比 CaO 稳定的  $ZrO_2$  的上升得快。测量结果表明,目前激光熔凝法制备的  $ZrO_2$  快离子导体的电导率与国外学者的同类研究结果相当<sup>[2]</sup>,他们是用常规方法制备的快离子导体。因此,激光熔凝法与常规方法相比已经体现出了优越性,可以预计,更进一步改善工艺参数和成分配比,稳定二氧化锆可以获得更好的电学性能。

## 五、结论与讨论

本文的研究结果表明,激光熔凝法制备  $ZrO_2$  高温快离子导体过程中,样品中不需要添加烧结助剂,激光作用时间短,容易细化晶粒,制备周期短,烧结过程容易控制。

通过前面的分析,发现激光熔凝法制备的  $ZrO_2$  快离子导体样品表面不平整,晶粒尺寸还比较大,且存在部分气孔和微裂纹等缺陷。因此要得到理想的晶体结构,以改善其电学性能,还必须进一步优化试验的工艺参数和材料的成分配比,解决好降温速率提高与陶瓷样品易出现裂纹之间的矛盾。另外,激光束的光束质量也有待进一步改善,以便在样品表面实现均匀辐照而不致在样品中垂直于光束方向形成温度梯度分布。

本文报导的是激光熔凝法制备  $ZrO_2$  快离子导体这一新方法的初步探讨,该项技术还有待更进一步的研究和完善。

## 参 考 文 献

- 1 Subbarao E C. Solid Electrolytes and Their Applications. New York: Plenum Press, 1980:268~271
- 2 哈根穆勒 P. 固体电解质. 北京:科学出版社,1984:387,461

作者简介:覃建辉,男,1965年出生。硕士,讲师。从事强激光大气传输、激光与材料相互作用等科研工作。

收稿日期:1993-11-22

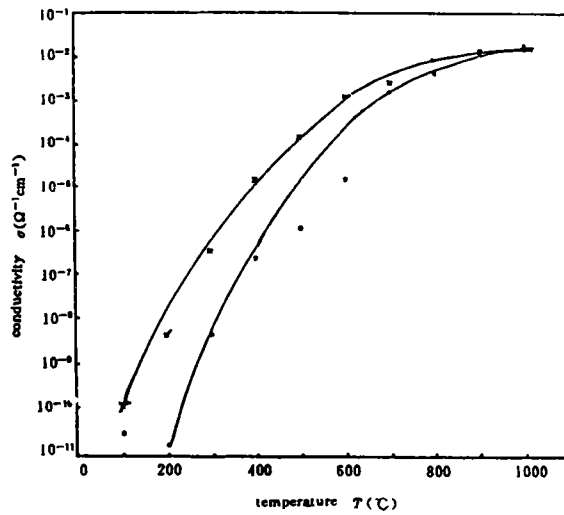


Fig. 4 Conductivity characteristics of the specimens

- × -  $ZrO_2$  with stabilizing agent CaO
- -  $ZrO_2$  with stabilizing agent MgO