

基于热膨胀性质的 ZrO_2 固体电解质 性能与相关系模型

胡永刚¹⁾ 肖建中^{1)†} 夏 凤¹⁾ 武玺旺¹⁾ 闫双志²⁾

1)(华中科技大学材料科学与工程系, 武汉 430074)

2)(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 洛阳 471039)

(2009 年 11 月 19 日收到; 2009 年 12 月 28 日收到修改稿)

ZrO_2 固体电解质室温下各相的相对含量、高温可相变量是决定材料抗热震性和导电性能的关键因素. 固体电解质抗热震性与导电性能的匹配, 对低氧含量下的钢水定氧起着重要作用. 以此为前提, 建立了电解质材料体系的抗热震性与室温相比比例之间的线性模型, 提出了其高温电导率与相变之间的演化模型. 为制备用于测低氧活度的高精度冶金氧传感器提供参考依据.

关键词: ZrO_2 , 固体电解质, 氧传感器, 相比比例

PACC: 8280T, 6490, 7280T, 8160D

1. 引 言

目前研究较多的固体电解质材料主要集中在两种晶体结构类型上, 一种是钙钛矿结构氧化物^[1,2], 另外一种萤石结构氧化物, 如 ZrO_2 , CeO_2 等. ZrO_2 固体电解质在高温条件下, 特别是在腐蚀性较强的冶金应用中具有极大优势. 在前期诸多研究中^[3-6], 分别对用于冶金定氧的固体电解质材料某一宏观性能进行了报导. 黄克勤等^[7]在 Mg-PSZ (PSZ 为部分稳定氧化锆) 的基础上对定氧固体电解质进行了表面涂覆 Y_2O_3 的改进; 孔祥华^[8]进行了 Mg-PSZ 管的注射成型研究; 低氧含量下的应用问题依然存在. PSZ 固体电解质在钢水低氧条件下要实现快速响应, 必须有足够的热导率, 在 ZrO_2 三种相结构中, 惟有单斜相 ($m-ZrO_2$) 的热导率最大. 而钢水定氧固体电解质材料的破坏主要为热震断裂, 过多的 m 相会导致材料使用过程中的热震破坏, 这就要求材料必须具有小的热膨胀系数 α 及一定的断裂韧性. 四方相 ($t-ZrO_2$) 具有明显的增韧效果. 同时, 高温低氧条件下, 材料的立方相 ($c-ZrO_2$) 含量是决定电性能及测量精度的主要因素之一^[9]. 低温相能否瞬间转变为 c 相, 是制约高温固体电

质电性能的一个瓶颈. 因此, 合适的室温相比比例关系就成为解决固体电解质在高温条件下抗热震性与电性能相匹配的有效途径. 郭新等^[10]对 ZrO_2 基固体电解质中的晶界行为进行了分析研究, 认为晶界工程是提高其电性能的唯一有效方法. 然而晶界的排列很难按预期进行控制, 也不可能不受烧结温度、气氛、晶粒度及热处理等因素的影响. 相对而言, ZrO_2 相比比例的控制更具有可操作性.

本文针对测钢水低氧含量的国产探头使用情况不佳的现状, 对其固体电解质材料体系进行理论设计, 分别对抗热震性、电性能与相含量之间的关系进行理论分析, 提出了两个相关数值模型, 并对影响性能的各因素进行分类, 为制备高精密、低氧用 Mg-Y(ZrO_2) 复合氧传感器材料体系提供参考.

2. 抗热震性与室温相比比例的关系模型

在 ZrO_2 高温固体电解质抗热震性的研究中, 首先要考虑并解决的问题是材料的相变及热膨胀 ($m-ZrO_2$ 热膨胀的各向异性). 而相变和热膨胀的改变, 最终是由原材料的组分决定的^[11], 因此组分比值的调整是研究 ZrO_2 高温固体电解质抗热震性的基础. 原料组分的改变、烧结工艺的控制最终都反映到材

† 通讯联系人. E-mail: hygdyt2002@126.com

料烧结后室温下的相比比例关系上. 将材料室温相比比例控制在合理的范围内, 是改善固体电解质抗热震性的重要前提.

材料在断裂过程中, 一部分 $m\text{-ZrO}_2$ 向 $t\text{-ZrO}_2$ 转变, 这种相变伴随着 7%—8% 的剪切应变和 3%—5% 的体积变化^[12], 体积效应在裂纹尖端形成压应力区, 阻碍了裂纹的扩展. 同时, 生成的 $t\text{-ZrO}_2$ 相进一步转变为 $c\text{-ZrO}_2$ 相, 伴随着一定的体积收缩 (2.31%), 有助于改善和提高材料热震后的力学性能. 表面与断口 $m\text{-ZrO}_2$ 相含量的差值就代表着材料中可相变 $t\text{-ZrO}_2$ 的含量. 此时, $t\text{-ZrO}_2$ 可相变体积分数变化对 ZrO_2 相变增韧的影响占主导地位.

ZrO_2 三种相的理论密度分别为: m 相 5.65 g/cm^3 , t 相 6.10 g/cm^3 , c 相 6.27 g/cm^3 . 在 1873 K 高温使用时, m 相快速向 t 相转变. 假设此材料在室温下的三相体积分数为 $X:Y:Z(m:t:c)$, 因此有:

$$X + Y + Z = 1. \quad (1)$$

在制备固体电解质材料过程中, 如果室温下有大量 c 相存在, 在使用时将导致严重的热冲击破坏, 因此, c 相在室温下的相对含量必须很小. 其次为了改善材料的热震性能, 应该存在一定量的增韧 t 相. 在使用过程中, 影响材料抗热冲击能力的主要因素就是 m 相向 t 相的突变. 当材料全部转化为 c 相时, 材料的热膨胀率是与温度相关的线性函数^[12], 不存在突变破坏的可能. 因此, 在进行固体电解质高温应用的材料抗热震性能设计过程中, 可以忽略温度变化及室温下少量 c 相的影响. 即 Z 约等于零, 此时:

$$X + Y = 1. \quad (2)$$

考虑 t 相的瞬间热膨胀, 假设在 1873 K 下 m 相全部转化为 t 相, t 相在 1873 K 下 $\alpha = 10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. 在破坏瞬间建立热膨胀平衡, 于是有

$$V_{\text{contraction}} = V_{\text{expansion}}, \quad (3)$$

即: $\Delta V_m = \Delta V_t$.

$$\begin{aligned} X - 5.65X/6.10 &= (5.65X/6.10 + Y) \times 10.5 \\ &\times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 1873, \\ X + Y &= 1, \end{aligned} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} 0.0738X &= (1 - 0.0738X) \\ &\times 10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1} \times 1873. \end{aligned} \quad (5)$$

解方程(5), 得: $X = 26.07\%$. 将(5)式中 α 作为变量, 对 α 求 X 的导数, 有

$$\begin{aligned} \alpha &= 0.0738X/(1 - 0.0738X)T, \\ \alpha &= -1/T + 1/(1 - 0.0738X)T, \end{aligned} \quad (6)$$

$$d\alpha/dX = -0.0738/T(1 - 0.0738X)^2. \quad (7)$$

其中 $\alpha = \Delta V/(V \times \Delta T)$. 式中 ΔV 为所给温度变化 ΔT 下物质体积的改变, V 为物质体积. 当 α 取 $35 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 时, 代入(5)式, 解之得: $X = 83.36\%$.

由于不同稳定剂、不同致密度、不同制备条件得到的 t 相在 1873 K 下的 α 均不同^[12], 因此, 假设制备出的材料体系中 t 相 α 分别为 $\alpha = 15 \times 10^{-6}, 20 \times 10^{-6}, 25 \times 10^{-6}, 30 \times 10^{-6}, 40 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 得到的 X 值分别为 37.03%, 48.93%, 60.61%, 72.09%, 94.44%. 在 $\Delta V_m = \Delta V_t$ 的前提下, 建立不同制备条件得到的 t 相在 1873 K 下的 α 与 m 相含量之间的关系曲线如图 1 所示. 对图 1 经过拟合后发现符合线性关系, 拟合关系式见(8)式. 可以看出, 在使用温度固定的情况下, 固体电解质材料的抗热震性与材料体系在此温度下的 t 相 α 严格线性相关(如图 2 所示). 不难推断, 在不同的使用温度中, 于不同条件下制备出的 ZrO_2 固体电解质材料体系仍然遵循此规律, 仅仅是线性系数有所不同. 同理, 也可由 t 相 α 扩展到整体材料的 α .

t 相的 α 越大, m 相含量就必须越多, 才能抵消完全相变后热膨胀带来的体积变化. 对于材料整体而言, m 相含量增多, 材料整体的 α 减小.

$$X = 2.276 + 2.317\alpha. \quad (8)$$

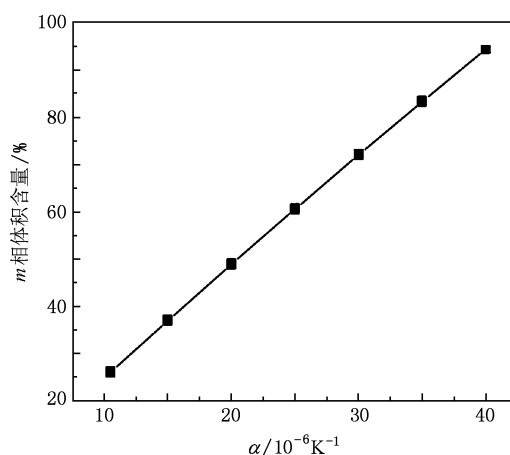


图 1 相变瞬间的 t 相 α 与室温 m 相含量的关系

同时, 在实际制备过程中, $t\text{-ZrO}_2$ 对固体电解质材料的致密化有很大贡献. 在烧结过程中, 由于 $c\text{-ZrO}_2$ 颗粒的生长速度比 $t\text{-ZrO}_2$ 颗粒的生长速度大, 致密化时间短, 因此, 在 $t\text{-ZrO}_2$, $c\text{-ZrO}_2$ 两相区内, 稳定剂含量高的部位以 $c\text{-ZrO}_2$ 相开始形核, 外围形成 $t\text{-ZrO}_2$. 随着稳定剂含量的减小, $t\text{-ZrO}_2$ 开始长大, 而

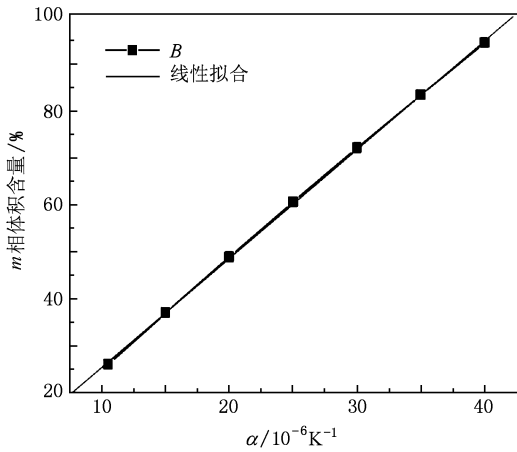


图2 相变瞬间的 *t* 相瞬时 α 与室温 *m* 相含量关系数值模型

t 相的生长速度较慢, *c* 相内核的生长就受到了抑制. 所以 *t* 相的烧结致密和热处理及其 α 设计就成为固体电解质制备的关键.

3. 高温电导性能与相比比例关系的数值模型

钢水定氧固体电解质材料在使用过程中, 除了需要大量的 *m* 相来实现快速热平衡外, 还需要体系的离子电导率在化学平衡后达到最佳值^[13]. 制备过程中使抗热震性能最佳时的室温相比比例关系, 却不能保证使用过程中离子电导率的最大化. 因此, 使用条件下的 *t* 相-*c* 相比比例关系, 决定着固体电解质材料的离子电导性能. 充足的 *c* 相转化率是高温低氧下离子电导的必要前提.

在使用过程中, 假设其中 *m* 相全部转化为 *t* 相, 一部分 *t* 相转变为 *c* 相. 令 *t* 相的体积分数为 V_1 , *c* 相的体积分数为 V_2 , *t* 相电导率为 σ_1 , *c* 相电导率为 σ_2 . 由 Landauer 提出的有效介质理论(见(9)式)^[12] 可知, 电导率与相体积分分数之间存在一定的非线性函数关系,

$$\sigma = 1/4 - \{ (3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2 + [\{ (3V_1 - 1)\sigma_1 + (3V_2 - 1)\sigma_2 \}^2 + 8\sigma_1\sigma_2]^{1/2} \}. \quad (9)$$

而在实际使用过程中, σ_1 亦为 V_1 的相关函数, 且 σ 和 V_1 均为时间 τ 的隐函数. 因此, 令 $d\sigma/dV_1 = f(x)$, $\sigma = g(V_1)$, 对 σ 和 V_1 引入时间 τ , 于是有

$$\begin{aligned} \sigma &= \phi(\tau), \\ V_1 &= \varphi(\tau). \end{aligned} \quad (10)$$

由于同一曲线的弧长相等, 对不同曲线方程进行积分有

$$\begin{aligned} S &= \int_a^b [1 + g(V_1')^2]^{1/2} dV_1 \\ &= \int_a^b [1 + f(x)^2]^{1/2} dV_1, \end{aligned} \quad (11a)$$

$$S = \int_{\tau_1}^{\tau_2} [\sigma'^2 + V_1'^2]^{1/2} d\tau. \quad (11b)$$

对(11a), (11b)式联立后两边求导, 得

$$\begin{aligned} (d\sigma/dV_1)^2 &= (d\sigma/d\tau)^2 + (dV_1/d\tau)^2 - 1, \end{aligned} \quad (11c)$$

即

$$\begin{aligned} f(x)^2 &= [(d\sigma/dV_1) \times (dV_1/d\tau)]^2 \\ &+ (dV_1/d\tau)^2 - 1, \end{aligned} \quad (12)$$

于是有

$$(dV_1/d\tau)^2 = [1 + f(x)^2] / [1 + f(x)^2],$$

则

$$dV_1/d\tau = \pm 1. \quad (13)$$

代入式(11c), 有

$$|d\sigma/dV_1| = |d\sigma/d\tau|. \quad (14)$$

固体电解质材料在高温应用时, 第一阶段 *m* 相转化为 *t* 相, V_1 增大, 使得电导率有所增大; 第二阶段一部分 *t* 相迅速转化为 *c* 相, 产生较多的 *c* 相, 所以 $\sigma_1 < \sigma_2$, *t* 相逐渐减少, ΔV_1 为负, 所以 $f(x)$ 为负, *c* 相增多从而出现电导率的跳跃升高, 但增长趋势

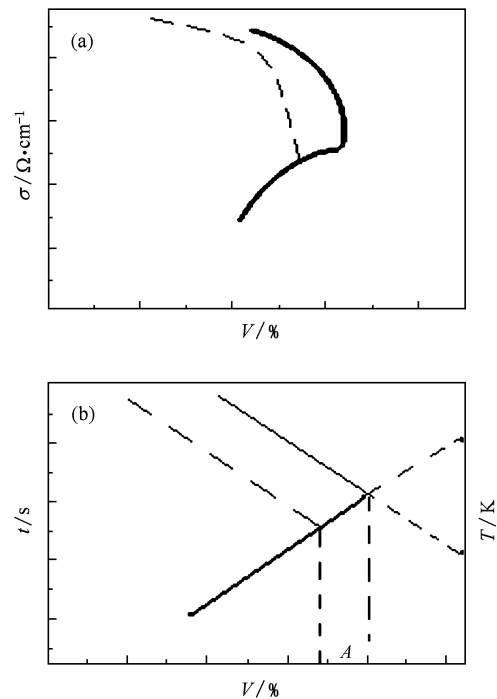


图3 ZrO₂ 固体电解质电导率与 *t* 相含量的数值演化模型

逐渐变缓. 因此, 结合(13)式的斜率关系, 固体电解质电导率与 t 相含量的关系模型如图 3 所示.

从图 3 可以看出, 转变点 A 越小(如图 3 中虚线所示), 在相同的应用温度下, 可相变量增多, 即在等相变量的情况下, 时间 τ 越小, 对应的 $d\sigma/d\tau$ 增大, 响应速度加快. 由(14)式可知, $d\sigma/dV_1$ 增大, 即在等相变量的情况下, 增大了 σ . 此时, A 点处对应的 t 相向 c 相转变, 伴随着 α 的急剧升高, 转变点 A 越小, α 的突变温度越低. 因此, 材料体系出现高温 α 突变的温度点, 可以作为预测固体电解质电性能的一个重要指标. 在材料制备过程中, 就可以利用 t 相热膨胀曲线对电导性能进行定性.

高运明等^[14]利用阻抗谱法对 MgO 稳定的 ZrO_2 试样在空气中的电导率进行了研究, 认为在 1423—1523 K 范围内发生了 m 相向 t 相的转变, 1673 K 以上存在 t 相向 c 相的转变, 导致电导率的跳跃升高. 可以发现, 电导率与温度之间的关系实际上就是电导率与相比例之间的关系. 固体电解质在高温应用过程中, 理论上应该尽可能多地转化为 c 相. 随着使用温度的提高及外部氧分压的降低, 当材料全部转化为 c 相的时候, 材料的电导率开始异化为离子电导率和电子电导率. 此时的突变可以认为是由 α 突变伴随的特征氧分压变化引起的. 而在某一特定温度下, t 相能否全部转化为 c 相, 取决于制备过程中稳定剂的含量及分布状况, t 相的晶粒尺寸决定着材料体系的相变量分数.

高温固体电解质相比例的控制, 除了与材料成分有关系外, 热处理制度的改变对相比例变化的影响更大. 而在影响电性能的关键因素中, 除了要求

一定的致密度外, 更重要的是不同相中的稳定剂含量及其分布均匀性. 可以看出, 抗热震性和电性能之间的影响因素正好互补, 反言之, 就是影响抗热震性和电性能之间的主要因素和次要因素刚好相反. 因此, 要对固体电解质相比例进行前期量化设计, 需综合考虑以下两个方面: 1) 原料组分、热处理制度、烧结密度及晶粒尺寸效应^[15]等因素, 使体系中 t 相的 α 在使用温度下为定值; 2) 原料纯度、颗粒配比、稳定剂含量及分布、致密度^[16,17]等影响因素, 保证使用温度下足量的 t 相转变为 c 相.

4. 结 论

1) 建立了不同制备条件下得到的 t 相其 α 与 m 相含量之间的线性关系模型, 可以作为原料选择及制订烧结工艺的参考依据; 对 m 相含量进行量化, 控制 t 相 α 与 m 相含量之间的关系, 理论上可以得到抗热震性优良的固体电解质材料.

2) 建立了 t 相含量与电导率之间的数值演化模型, 发现相变速度恒定; 材料体系高温下出现的 α 突变点, 可以作为预测固体电解质电性能的一个重要指标.

3) 通过对两类模型各影响因素的分类, 为相比例的设计研究提供依据, 以保障后期应用的材料性能.

本文虽然是针对用于钢水定氧传感器而进行材料设计, 但是此设计方法可以应用到含 ZrO_2 材料的其他应用领域. ZrO_2 材料的相变控制问题是其应用的关键技术.

- [1] Xiang J, Wang X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **58** 4417 (in Chinese) [向 军、王晓晖 2008 物理学报 **58** 4417]
- [2] Xiang J, Li L P, Su W H 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 1474 (in Chinese) [向 军、李莉萍、苏文辉 2003 物理学报 **52** 1474]
- [3] Caproni E, Carvalho F M S, Muccillo R 2008 *Solid State Ion.* **179** 1652
- [4] Maier J 1995 *Prog. Solid State Chem.* **23** 171
- [5] Li F S, Tang Y H, Li L F 1996 *Solid State Ion.* **88** 1027
- [6] Liu Q G, An S L, Qiu W H 1999 *Solid State Ion.* **121** 61
- [7] Huang K Q, Xia Y H, Wu W J, Liu Q G 1994 *J. Chin. Silic. Soc.* **22** 195 (in Chinese) [黄克勤、夏玉华、吴卫江、刘庆国 1994 硅酸盐学报 **22** 195]
- [8] Kong X H 2001 (*Ph. D. Dissertation*) (Beijing: University of Science and Technology Beijing) (in Chinese) [孔祥华 2001

博士学位论文(北京: 北京科技大学)]

- [9] Bučko M M 2004 *J. Eur. Ceram. Soc.* **24** 1305
- [10] Guo X, Yuan R Z, Sun R Q, Cui K 1996 *Acta Phys. Sin.* **45** 860 (in Chinese) [郭 新、袁润章、孙尧卿、崔 崑 1996 物理学报 **45** 860]
- [11] Zhou Z H, Ding P D, Chen P, Yi Y 2002 *Mater. Sci. Engng.* **1** 35 (in Chinese) [周泽华、丁培道、陈 蓓、易 于 2002 材料科学与工程 **1** 35]
- [12] Wu X H, Xiang J Z 2002 *Morden Material Numeration and Design* (Beijing: Publishing House of Electronics Industry) pp200—233 (in Chinese) [吴兴惠、项金钟 2002 现代材料计算与设计教程(北京: 电子工业出版社)第 200—233 页]
- [13] Muccillo R, Muccillo E N S, Saito N H 1998 *Mater. Lett.* **34** 128

- [14] Gao Y M, Guo X M, Zhou G Z 2005 *J. Wuhan Univ. Sci. Tec.* (Nat. Sci. E) **3** 237 (in Chinese) [高运明、郭兴敏、周国治 2005 武汉科技大学学报(自然科学版) **3** 237]
- [15] Zhu W Z 1996 *Ceram. Int.* **22** 389
- [16] An S L, Wu W J, Liu Q G 1988 *Solid State Ion.* **28/30** 546
- [17] An S L, Zhou T P, Wu W J, Liu Q G 1990 *Solid State Ion.* **40/41** 750

Model of the relationship between properties and phase composition of zirconia solid electrolyte

Hu Yong-Gang¹⁾ Xiao Jian-Zhong^{1)†} Xia Feng¹⁾ Wu Xi-Wang¹⁾ Yan Shuang-Zhi²⁾

1) (Department of Materials Science and Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

2) (Sinosteel Corporation Luoyang Institute of Refractories Research, Luoyang 471039, China)

(Received 19 November 2009; revised manuscript received 28 December 2009)

Abstract

The relative content of each phase at room temperature and the ratio of transformable phase at high temperature of zirconia solid electrolyte are important to its thermal shock resistance and electrical conductivity. The match of thermal shock resistance and electrical conductivity plays an important role in measuring the lower oxygen activity in molten steel. A linear model between the thermal shock resistance and the phase composition at room temperature is proposed based on this concept, another evolved relationship between the pyroconductivity and the elevated temperature transformation is also proposed. These models provide theoretical reference for the preparation of the high precision oxygen sensor for measuring the lower partial pressure of oxygen in molten steel.

Keywords: zirconia, solid electrolyte, oxygen sensor, phase proportion

PACC: 8280T, 6490, 7280T, 8160D

† Corresponding author. E-mail: hygdyt2002@126.com