

Mikrostruktura i własności mechaniczne elektrolitu stałego MgPSZ- Al_2O_3

WSTĘP

Elektrochemiczne ogniwa pomiarowe z ceramicznym elektrolitem stałym, którego głównym składnikiem jest stabilizowany strukturalnie dwutlenek cyrkonu, są coraz szerzej stosowane do pomiaru potencjału chemicznego tlenu w różnych środowiskach. W przypadku pomiarów in situ w ciekłych metalach o wysokiej temperaturze topnienia /np. staliwa/ stosuje się jednorazowe ogniwa, których konstrukcja pozwala na odczyt wyniku w czasie z reguły nie przekraczającym 30 sekund. Ze względu na stale wzrastające zapotrzebowanie na tego typu ogniwa pojawiła się konieczność masowej produkcji elektrolitu stałego o powtarzalnych własnościach i niskim koszcie wytwarzania [1].

Jednorazowe ogniwa do pomiarów w ciekłych metalach zawierają ceramiczny elektrolit odporny mechanicznie na szybkie zmiany temperatury /wstrząsy cieplne/. Do tego celu stosuje się materiały typu PSZ /częściowo stabilizowany dwutlenek cyrkonu/, w których wykorzystuje się zjawisko przemiany martenzytycznej metastabilnego, tetragonalnego roztworu stałego w jednoskośny [2]. Stwierdzono, że PSZ zawierający mikropeknięcia wywołane tą przemianą wykazuje korzystne własności termomechaniczne - podwyższoną odporność na naprężenia cieplne [3]. Odpowiednią mikrostrukturę materiału uzyskuje się przez dobór składu chemicznego oraz przez odpowiednią obróbkę cieplną.

Jedną z metod oddziaływania na mikrostrukturę i własności elektrolitu jest domieszkowanie. Wielokrotnie już podkreślano korzystny wpływ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ na własności mechaniczne i elektryczne elektrolitów stałych zawierających Y_2O_3 w roztworze stałym z ZrO_2 [4, 5, 6]. W obecnej pracy badano możliwość wykorzystania $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ do modyfikacji własności trójskładnikowego elektrolitu stałego $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$.

PREPARATYKA

W obecnej pracy badano dwa rodzaje materiałów różniących się jedynie zawartością Al_2O_3 . W obu przypadkach przygotowano roztwór stały o składzie 89,61% mol. ZrO_2 , 8,55% mol. MgO , 1,84% mol. Y_2O_3 , metodą współstrącania [7]. W tym celu zmieszano dokładnie odmierzony ilości wodnych roztworów chlorków odpowiednich metali i wprowadzono stopniowo do intensywnie mieszanej wody amoniakalnej. Otrzymany produkt, po wstępnym przepłukaniu, umieszczono w naczyniu teflonowym i poddano warunkom hydrotermalnym /2 h, 500 K, ok. 3 MPa/, aż do pełnej krystalizacji roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$. Otrzymany proszek płukano wodą destylowaną do zaniku jonów chlorkowych a następnie podzielono na dwie porcje. Do jednej z nich domieszano tlenek glinu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ w ilości 10% wag. Obie porcje wysuszono w temperaturze 420 K a następnie poddano deaglomeracji w poliamidowym młynku kulowym, w wodzie. Po wysuszeniu proszki granulowano przez sito 0,8 mm i poddano operacji formowania. Proszek zawierający Al_2O_3 /A-1/, jak i pozbawiony tej domieszki /A-2/ traktowano w identyczny sposób. Próbkę do badań formowano przez prasowanie w formach stalowych /ok. 50 MPa/ a następnie dogęszczano izostatycznie /150 MPa/, w osłonach lateksowych. Wstępne spiekanie prowadzono w elektrycznym piecu komorowym, w temperaturze 1020 K. Po obróbce mechanicznej próbki spiekano w temperaturach od 1370 do 1970 K. Pastyłki do badań SEM polerowano i trawiono termicznie. Belki i płytki do badań mechanicznych po spiekaniu poddano szlifowaniu ściernicą diamentową.

Spiekanie prowadzono w piecu elektrycznym, w powietrzu, utrzymując temperaturę z dokładnością ± 2 K. Po spiekaniu próbki studzono z maksymalnie możliwą szybkością, pozwalającą na uniknięcie pęknięć w wyniku naprężeń cieplnych.

Gęstość pozorną próbek oceniano metodą ważenia hydrostatycznego. Skład fazowy obliczano na podstawie pomiarów dyfraktometrycznych [8]. Rozkład wielkości ziaren obliczano metodą Sheila-Schwartz-Sałytkowa, korzystając ze zdjęć SEM i stosując licznosc prób powyżej 300 ziaren. Ponadto oceniano dynamiczny moduł sprężystości Young'a metodą naturalnego rezonansu próbek wzbudzanych mechanicznie /urządzenie Grindosonic/. Rozszerzalność cieplną mierzono w zakresie 290+1570 K. Przewodnictwo jonowe mierzono metodą analizy admitancji na płaszczyźnie zespolonej, przy zmiennej częstotliwości, z zastosowaniem miernika impedancji TESLA BM 507. Wyniki pomiarów przewodnictwa interpretowano według modelu Bauerle'go [9]. Wytrzymałość na zginanie oceniano przez trójpunktowe zginanie beleczek o wymiarach 4x4x50 mm, z rozstawem podpór 36 mm i szybkością obciążania 0,01 cm/min.

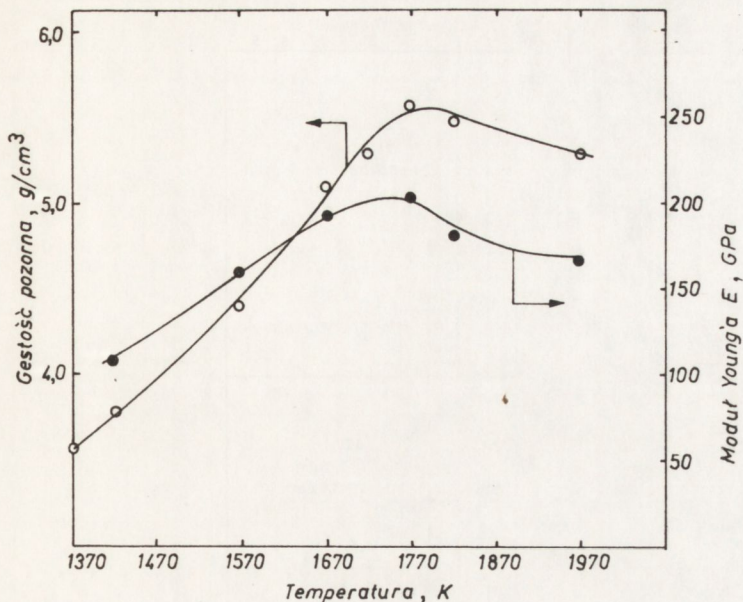
Jak widać na rysunku 1 największą gęstość pozorną próbki uzyskali w temperaturze ok. 1770 K. Powyżej 1800 K ich gęstość nieznacznie obniża się, co wynika prawdopodobnie ze wzrostu zawartości fazy jednoskośnej i obecności mikropęknięć. Ten ostatni efekt jest widoczny na krzywej zależności dynamicznego modułu sprężystości od temperatury spiekania /rys. 1/.

Dyfraktogramy powierzchni nie szlifowanych po spiekaniu wykazały, że w przypadku obu materiałów, powyżej pewnej temperatury, zachodzi przemiana tetragonalnego/regularnego roztworu stałego w jednoskośny /rys. 2/. Materiał pozbawiony α - Al_2O_3 /A-2/ ulega przemianie w niższej temperaturze, lecz proces ten zachodzi wolniej niż w materiale domieszkowanym /A-1/. Ten ostatni ulega przemianie w wyższej temperaturze spiekania, lecz już w 1870 K względna zawartość fazy jednoskośnej jest w nim wyższa niż w materiale A-2 /rys. 2/.

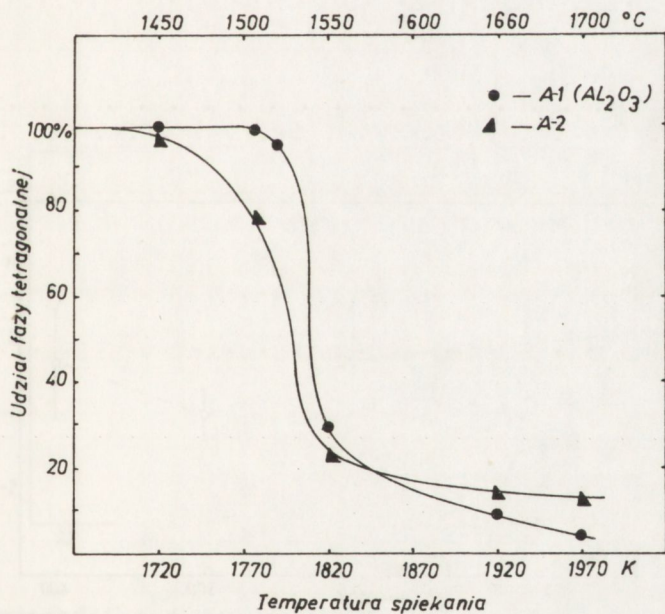
Rozkłady wielkości ziaren roztworu stałego /temperatura spiekania 1820 K/ wskazują, że dodatek 10% wag. Al_2O_3 wyraźnie ogranicza rozrost ziaren. W przypadku domieszkowanego materiału rozkład wielkości ziaren jest zawężony i przesunięty w kierunku mniejszych średnic /rys. 3, A-1/. Średnia wielkość ziaren i odchylenie standardowe w przypadku niedomieszkowanego materiału mają wyraźnie wyższe wartości /rys. 3, A-2/.

Mniejsza średnia wielkość ziaren i węższy rozkład wielkości ziaren w domieszkowanym materiale A-1 wpływa prawdopodobnie na wyższą temperaturę początku przemiany i szybszy jej przebieg, gdyż większa ilość ziaren osiąga jednocześnie wymiary krytyczne na skutek ich wzrostu w wysokich temperaturach spiekania. Z drugiej strony wyraźnie większa względna zawartość fazy jednoskośnej w materiale A-1 niż w A-2, po spiekaniu w zakresie wysokich temperatur / > 1920 K/, może wynikać z destabilizacji tetragonalnego/regularnego roztworu stałego ZrO_2 - MgO - Y_2O_3 przez reakcję części MgO z α - Al_2O_3 . W tym przypadku tworzy się roztwór stały Al_2O_3 - MgO /do 8% MgO w Al_2O_3 / oraz w dalszej kolejności spinel MgAl_2O_4 [10]. Ponieważ tego ostatniego nie stwierdzono metodą dyfrakcyjną, prawdopodobnie przeważa pierwszy mechanizm /tworzenie roztworu stałego/. Wiadomo, że Y_2O_3 nie tworzy roztworu stałego ani związków z Al_2O_3 w obecności ZrO_2 [11, 12].

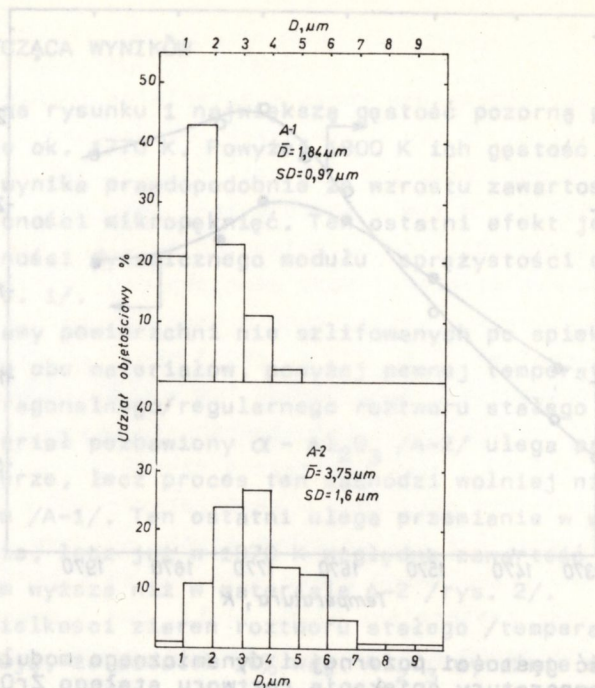
Wobec braku Al_2O_3 w materiale A-2 całkowita destabilizacja roztworu stałego z utworzeniem fazy jednoskośnej jest możliwa jedynie, gdy wszystkie ziarna w spieku osiągną wymiary krytyczne na skutek aktywowanego termicznie wzrostu ziaren. W materiale A-1 nakładają się dwa mechanizmy destabilizacji - stąd wspomniana różnica w stopniu zaawansowania przemiany fazowej w zakresie wysokich temperatur spiekania.



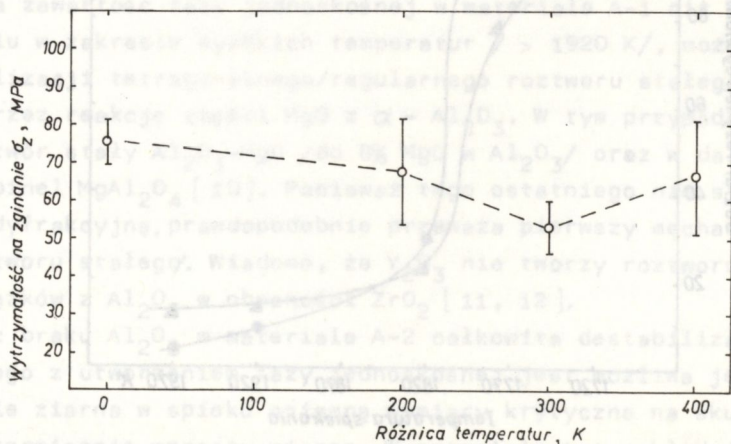
Rys. 1. Zależność gęstości pozornej i dynamicznego modułu sprężystości od temperatury spiekania roztworu stałego $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$, domieszkowanego Al_2O_3 /A-1/



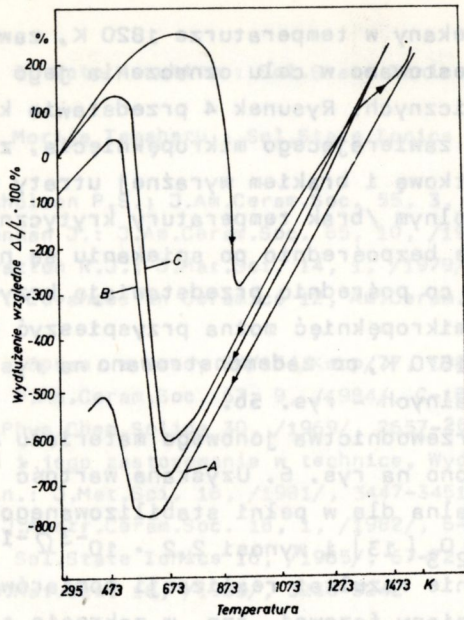
Rys. 2. Skład fazowy spieków $ZrO_2-MgO-Y_2O_3$: domieszkowanego Al_2O_3 /A-1/ i niedomieszkowanego /A-2/, w zależności od temperatury spiekania



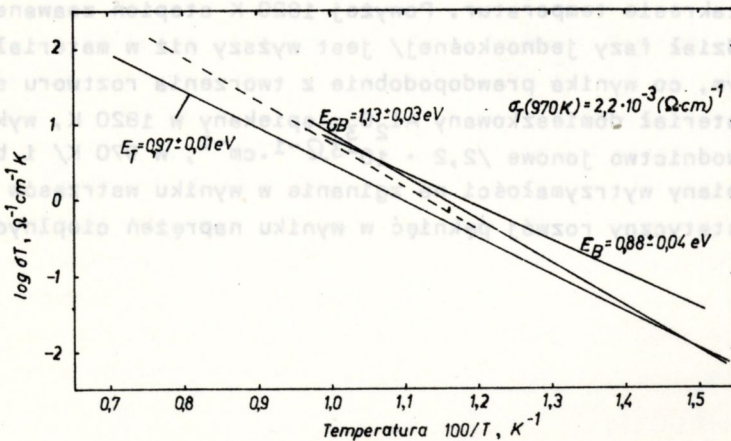
Rys. 3. Rozkłady wielkości ziaren roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$, spiekane w temperaturze 1820 K, zawierającego i pozbawionego domieszki 10% wag. Al_2O_3 /odpowiednio A-1 i A-2/



Rys. 4. Wytrzymałość na zginanie roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$, domieszkowanego Al_2O_3 , spiekane w 1820 K, w funkcji wielkości wstrząsu cieplnego ΔT



Rys. 5. Rozszerzalność cieplna materiału A-1, spiekanego w 1820 K, A - bezpośrednio po wytworzeniu, B - przetrzymanego dwa miesiące w warunkach normalnych, C - po wygrzaniu w temperaturze 1570 K



Rys. 6. Przewodnictwo jonowe materiału A-1, spiekanego w 1820 K, 6970 K. Zaznaczono przewodnictwa i energie aktywacji przewodnictwa wewnątrz ziaren /B/ i granic międzyziarnowych /GB/. Liniją przerywaną zaznaczono przewodnictwo regularnego roztworu stałego $ZrO_2 - 6,5\% mol.$, Y_2O_3

Materiał A-1, spiekany w temperaturze 1820 K, zawierający ok. 60% fazy jednoskośnej, testowano w celu oznaczenia jego własności elektrycznych i termomechanicznych. Rysunek 4 przedstawia krzywą Hasselmana, typową dla materiału zawierającego mikropęknięcia, z relatywnie niską wytrzymałością początkową i brakiem wyraźnej utraty wytrzymałości próbek po wstrząsie cieplnym /brak temperatury krytycznej ΔT_c /. Mikropęknięcia w materiale bezpośrednio po spiekaniu są niestabilne w temperaturze pokojowej, co pośrednio przedstawiają krzywe dylatometryczne /rys. 5/. Rozwój mikropęknięć można przyspieszyć przez ponowne wygrzanie materiału w 1570 K, co zademonstrowano na rys. 5c, lub starzenie w warunkach normalnych - rys. 5b.

Wyniki pomiarów przewodnictwa jonowego materiału A-1, spiekanego w 1820 K, przedstawiono na rys. 6. Uzyskana wartość przewodnictwa $\sigma_{970\text{ K}}$ jest porównywalna dla w pełni stabilizowanego regularnego roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [13] i wynosi $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ /rys. 6/. Jest to przypuszczalnie rezultat realizacji pomiarów powyżej zakresu temperaturowego przemiany fazowej, tzn. w zakresie trwałości fazy tetragonalnej. Jest to zgodne z wcześniejszymi pracami, które informowały o stosunkowo wysokim przewodnictwie tetragonalnych roztworów stałych w układzie $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [13, 14].

WNIOSKI

Dodatek tlenku glinu zwiększa jednorodność mikrostruktury i ogranicza rozrost ziaren roztworu stałego $\text{ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$. W rezultacie przemiana tetragonalnego roztworu stałego w jednoskośny jest przesunięta w kierunku wyższych temperatur. Przemiana ta zachodzi w wyraźnym węższym zakresie temperatur. Powyżej 1820 K stopień zaawansowania przemiany /udział fazy jednoskośnej/ jest wyższy niż w materiale nie domieszkowanym, co wynika prawdopodobnie z tworzenia roztworu stałego $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Materiał domieszkowany Al_2O_3 , spiekany w 1820 K, wykazuje wysokie przewodnictwo jonowe $2,2 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, w 970 K/ i brak krytycznej zmiany wytrzymałości na zginanie w wyniku wstrząsów cieplnych /quasi-statyczny rozwój pęknięć w wyniku naprężeń cieplnych/.

LITERATURA

1. Nagata Kazuhiro, S. Goto Kazuhiro : Sol.State Ionics 9-10, /1983/, 1249-1256
2. Nakamura Hajime, Morija Takaharu : Sol.State Ionics 9-10, /1983/, 1257-1262
3. Garvie R.C., Nicholson P.S.: J.Am.Ceram.Soc. 55, 3, /1972/, 152-157
4. Butler E.P., Drennan J.: J.Am.Ceram.Soc. 65, 10, /1982/, 474-478
5. Redford K.L., Bratton R.J.; J.Mat.Sci. 14, 1, /1979/, 66-69
6. Esper F.J. i in.: Edvances in Ceramics 12, Am.Ceram.Soc., Columbus, Ohio, /1983/
7. Haberko K. i in.: Spraw. z pracy EK/154/Koop/77, 1980 , AGH, Kraków
8. Toraya H. i in.: J.Am.Ceram.Soc. 67, 9, /1984/, C-183-4
9. Bauerle J.F.: J.Phys.Chem.Solids 30, /1969/, 2657-2670
10. Gibas T.: Korund i jego zastosowanie w technice, Wyd. Śląsk, /1971/, 53
11. Fischer G.R. i in.: J.Mat.Sci. 16, /1981/, 3447-3451
12. Bannister M.J.: J.Austr.Ceram.Soc. 18, 1, /1982/, 6-9
13. Keizer K. i in.: Sol.State Ionics 16, /1985/, 67-72
14. Badwal S.P.S.: J.Mat.Sci. 18, /1983/, 3230-3242

/Tekst dostarczono 1988.06.07/