DOI: 10.3901/JME.2021.01.230

面曝光成型薄壁陶瓷BASE管的新型 制造方法研究*

孟佳丽¹ 连 苓^{1,2} 李涤尘^{1,2} 何晓宁³ 刘小栋¹ 李 华⁴

- (1. 西安交通大学机械制造系统工程国家重点实验室 西安 710054;
2. 西安交通大学陕西省快速制造国家工程技术研究中心 西安 710054;
3. 西安电子科技大学宽带隙半导体技术国家重点学科实验室 西安 710126;
4. 西北核技术研究所 西安 710021)

摘要: β 氧化铝陶瓷固体电解质管(Beta alumina solid electrolyte tube, BASE 管)是高温热电转换器能量转换的关键部件。开展了薄壁 BASE 管的面光源光固化结构成型及其转相工艺研究: 开发和制备了体积分数为 45% 的专用陶瓷浆料, 通过浆料光固化性能和曝光参数的试验研究, 确定了合适的面曝光成型打印参数; 通过素坯的热重曲线分析, 建立了脱脂和烧结工艺路线。通过 EDS 元素分析, 烧结后样品仅有 Al、O、Zr 三种元素; 烧结后样品致密度为 95.3%, 弯曲强度为 (352.0 ± 37.5) MPa。以 Na_2O 为钠源开展的转相工艺研究, 发现在 1 100 °C、1 200 °C、1 300 °C、1 400 °C 和 1 500 °C 五个温度时转相均有 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成, 且 1 500 °C 时 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成量为 80.5%, 其电导率为 7.83×10^{-3} S/cm(450 °C)。研究了转相对样品致密度、弯曲强度和尺寸精度的影响, 发现转相会造成样品致密度的下降。研究表明了面曝光成型技术具有制造薄壁 BASE 管的可行性, 为 BASE 元件和低成本快速制造 Na^+ 电池和碱金属热电转换器提供新的制造手段。

关键词: 增材制造; 面光源光固化成型工艺; 陶瓷; $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 固体电解质

中图分类号: TM281

A Novel Manufacturing Technique of Thin-wall Ceramic BASE Tube by Mask Projection Stereolithography

MENG Jiali¹ LIAN Qin^{1,2} LI Dichen^{1,2} HE Xiaoning³ LIU Xiaodong¹ LI Hua⁴
(1.State Key Laboratory for Manufacturing Systems Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054;

2. Shaanxi Rapid Manufacturing national Engineering Technology Research Center,
Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710054;

3. State Key Laboratory for Wide Bandgap Semiconductor Technology Discipline,
School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710126;

4. Northwest Institute of Nuclear Technology, Xi'an 710021)

Abstract: Beta alumina solid electrolyte tube (BASE Tube) is a key component of energy conversion for high temperature thermoelectric converters. This paper developed a mask projection stereolithography method and transformation method to fabricated the thin-walled BASE tube structure. A special ceramic slurry with alumina and zirconia content of 45vol% is prepared. The slurry curing curve and optimal exposure parameters are analyzed to determine the final printing parameters of the slurry. The thermogravimetric curve analysis is used to develop the degreasing and sintering process route for the ceramic green body. By EDS analysis, Al、O、Zr are the only three elements in the sintered sample. The density and mechanical strength of sintered samples were 95.3% and (352.0 ± 37.5) MPa respectively. The Na_2O is used as the sodium source to explore the phase transformation effect at 1 100 °C, 1 200 °C, 1 300 °C, 1 400 °C and 1 500 °C. The results show that there was generation of $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ at each temperature

* 科学技术(2018YFE0207900, 2019ZDLGY04-03, 2016B090915002)和国家自然科学基金(51835010)资助项目。20200214 收到初稿, 20200618 收到修改稿

section, 1 500 °C was the optimal phase conversion temperature, and the production amount of β'' -Al₂O₃ can be achieved at 80.5wt% and the ions conductivity at 450 °C is 7.83×10^{-3} S/cm. The effects of phase transformation on sample density, bending strength, and dimensional accuracy were studied. It was found that phase inversion would cause a decrease in sample density. It proved that the feasibility of manufacturing thin-walled BASE tubes by mask projection stereolithography, providing a new manufacturing method for BASE components and low-cost rapid manufacturing of Na⁺ batteries and alkali metal thermoelectric converters.

Key words: additive manufacturing; mask-projection stereolithography; ceramics; β'' -Al₂O₃ solid electrolyte

0 前言

碱金属热电转换器(Alkali metal thermal to electric converter, AMTEC)是航空深海探测设备、超远距离发电设备的储能设备^[1-2]。 β'' -Al₂O₃ 固体电解质管(Beta alumina solid electrolyte tube, BASE 管)是一种钠离子导体,作为电解质应用于 AMTEC 中,影响着 AMTEC 的输出功率。BASE 管由 β'' -Al₂O₃ 和 β -Al₂O₃ 两种晶格结构相似的物质组成,其中 β'' -Al₂O₃ 化学式为 Na₂O · 5Al₂O₃ 或者 NaAl₅O₈; β -Al₂O₃ 化学式为 Na₂O · 11Al₂O₃ 或者 NaAl₁₁O₁₇^[3],但前者的电导率是后者的数十倍^[4-5]。因此提高 β'' -Al₂O₃ 的含量有利于提高 BASE 管的导电性能。

目前 BASE 管的制造一般分为 β'' -Al₂O₃ 制粉和 BASE 管结构成型两个部分。 β'' -Al₂O₃ 制粉方法最常用的是固相反应法,将高纯度 α -Al₂O₃、Na₂O 及少量稳定剂混合,在高温下烧制最终得到 β'' -Al₂O₃ 粉末^[6]。 α -Al₂O₃ 转为 β'' -Al₂O₃ 的活跃温度段在 1 200~1 500 °C^[7],因此可通过温度的控制来调控 β'' -Al₂O₃ 的生成量。

BASE 管的结构成型方法多为压制成型。根据 AMTEC 的输出特性方程,阻抗的大小与 BASE 管的厚度成正比,与输出电流密度成反比^[8-9]。因此降低 BASE 管的厚度可以提高 AMTEC 的输出特性。但现有的压制成型还难以做到 1 mm 以下的厚度^[10],难以满足 BASE 管薄壁管状结构的需求,因此探索和开发新的成型技术的需求极为迫切。

3D 打印技术因其成型不受模具限制已被储能设备电池制造业关注,例如喷墨打印制造电容器阳极^[11]和电池固体电解质^[12],面曝光成型技术制造燃料电池的致密氧化锆电解质^[13],但是 3D 打印在 BASE 管成型方面相关研究较少。本文提出以面曝光技术制造 BASE 管,开展专用陶瓷浆料的制备、打印成型工艺和转相方法的研究,为 BASE 元件和低成本快速制造 Na⁺ 电池和碱金属热电转换器提供新的制造手段。

1 材料与试验方法

1.1 专用陶瓷浆料的配制

本文使用质量比为 7:3 的 Al₂O₃ 和 ZrO₂ 复合陶瓷粉作为原料。配制浆料时,先将单体、交联剂、溶剂和分散剂球磨混合均匀形成预混液,然后将陶瓷粉多次少量的加入到预混液中球磨 9 h,最后加入光引发剂 TPO(2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦)再次球磨 0.5 h,最终得到 45%(体积分数)的专用陶瓷浆料。所用材料的名称与来源见表 1 所示。

表 1 专用陶瓷浆料原料表

名称	种类	来源
HDDA	单体	上海 光易化工
TMPTA	预混液	交联剂 上海 光易化工
PPG	溶剂	上海 阿拉丁
Al ₂ O ₃	固相	日本 大明科技
ZrO ₂	固相	上海 池工陶瓷
TPO	光引发剂	上海 阿拉丁

1.2 打印成型工艺研究

1.2.1 专用陶瓷浆料光固化参数测量

根据 Beer-Lambert 定理可推出面曝光中陶瓷浆料单层固化厚度 C_d 的理论方程为

$$C_d = D_p \times \ln \left(\frac{E}{E_c} \right) = D_p \times (\ln E - \ln E_c) \quad (1)$$

式中, C_d 为固化厚度; D_p 为透射深度; E 为曝光能量; E_c 为临界曝光强度。

以固化厚度 C_d 为 Y 轴, $\ln E$ 为 X 轴可拟合出陶瓷浆料的固化曲线,进而得到陶瓷浆料光固化性能参数 D_p 和 E_c 。

1.2.2 曝光参数的选择

浆料固化曲线的绘制只能确定浆料所需的最小曝光参数,当选择的曝光参数偏小时,浆料无法完全固化,当选择的曝光参数过大时,边缘散射现象加剧,影响成型精度。因此为确定合适的曝光参数,选择图 1 所示的模型进行最优曝光参数选取的实验, A1~A11 为角度, S1~S6 为面积, L1~L2 为长度,定义角度误差和、面积误差和、长度误差和,

计算公式见式(2)~(4)所示

$$\sum A = \sum_{i=1}^{11} |A_i - A'_i| \quad (2)$$

$$\sum S = \sum_{j=1}^6 |S_j - S'_j| \quad (3)$$

$$\sum L = \sum_{k=1}^2 |L_k - L'_k| \quad (4)$$

式中, A_i 为各角度模型值($i=1,2,\dots,11$); A'_i 为各角度测量值($i=1,2,\dots,10$); S_j 为各面积模型值($j=1,2,\dots,6$); S'_j 为各面积测量值($j=1,2,\dots,6$); L_k 为各长度模型值($k=1,2$); L'_k 为各长度测量值($k=1,2$)。

根据打印实体与测量模型之间的差距来评估曝光参数选择的合理性。

图 1 最优曝光参数评价模型

1.2.3 烧制工艺研究

烧制工艺包括脱脂工艺和烧结工艺。脱脂工艺的目的是去除素坯样品中的有机物, 为确保有机物的完全去除, 需要对素坯样品做热重分析(TGA Netzsch TG, Germany)。热重分析可确定素坯质量随着温度的变化规律, 据此可制定出合适的脱脂工艺路线。烧结工艺的目的是实现样品的致密化, 提高样品的弯曲强度。

1.2.4 烧结后样品的性能表征

包括样品的三点弯曲测试, 相的分析, EDS 元素分析, 微观结构检测, 致密度检测。本文三点弯曲强度测试方法采用《精细陶瓷弯曲强度试验方法》(GB/T6569—2006/ISO14704: 2000), 烧结后的尺寸为 29 mm×4 mm×3 mm, 试验设备为多功能静力学试验机(西安力创, PLD-5, 中国), 设置跨距 20 mm, 加载速度 0.5 mm/min, 共 15 个样品, 并根据弯曲强度测试结果做了 Weibull 分析; 相的分析

使用 X 射线衍射仪(XRD, D8 ADVANCE A25, 浩孟科技, 德国); EDS 元素分析和微观结构观察使用场发射扫描电子显微镜(su-8010, 日本); 致密度采用阿基米德排水法测量。

1.3 转相工艺研究

1.3.1 最优转相温度研究

传统固相反应法是通过 α - Al_2O_3 粉末与钠源高温反应制得 β'' - Al_2O_3 , 再用 β'' - Al_2O_3 粉末直接成型得到 BASE 管。在本文前期试验中, 使用第 1.1 节的预混液体体系配制 β'' - Al_2O_3 陶瓷浆料, 发现该浆料在打印过程中存在严重的结块现象, 不具备打印性能。因此本文使用经过致密化烧结的氧化铝氧化锆复相陶瓷进行高温转相生成导电的 β'' - Al_2O_3 。首先对最优转相温度进行研究, 本文采用 Na_2O 作为钠源, 设置 1 100 °C, 1 200 °C, 1 300 °C, 1 400 °C, 1 500 °C 五个转相温度, 计算不同温度下 β'' - Al_2O_3 的生成量, 以此来评估不同转相温度对转相效果的影响。

1.3.2 转相结果及导电率测试

转相结果测试包括转相后样品的 XRD 检测, 微观结构检测, 转相后样品致密度测量和转相后样品弯曲强度测量和精度测量。为方便装夹使用 $\phi 7.5 \text{ mm} \times 0.5 \text{ mm}$ 的阻抗圆片对材料进行导电率测试, 测试之前在样品表面涂抹导电银浆充当电极, 使用本校电子陶瓷教育部试验室自制的高温介电温谱设备进行检测。

2 试验结果与讨论

2.1 打印成型工艺研究

2.1.1 陶瓷浆料固化曲线绘制

试验中光强参数 PWM 值与光功率密度 P , 光能量密度 E 的关系如表 2 所示, 试验所得专用陶瓷浆料的固化曲线如图 2 所示。曲线方程为 $C_d = 56.5 \times \ln(E/2.39)$, 临界曝光强度 E_c 为 2.39 mJ/cm^2 , 透射深度 D_p 为 56.5 μm 。

图 2 复合陶瓷浆料固化曲线

表 2 光 PWM 值与光功率密度的关系表

PWM	光功率密度/ (mW/cm ²)	曝光时间/ s	曝光强度/ (mJ/cm ²)
90	5.2	2	10.4
110	6.8	2	13.6
130	8.0	2	16.0
150	9.5	2	19.5
170	10.8	2	21.6
190	11.6	2	23.2

2.1.2 曝光参数的选择

图 3 为使用不同曝光参数打印的多角度零件，利用共聚焦显微镜(OLS4000, 日本)测量打印样品与 CAD 模型的尺寸差距。表 3 为各测试内容的模型值，测量角度为 A1~A11，面积为 S1~S6，长度为 L1=L2=15 mm。氧化铝氧化锆复相陶瓷浆料分别使用了(80 PWM, 1.5 s)、(90 PWM, 1.5 s)、(70 PWM, 2 s)、(80 PWM, 2 s)、(90 PWM, 2 s)五种曝光参数，不同的曝光参数对应的角度、面积和长度误差和图 4 所示，相同曝光时间下，PWM 值越大，误差越大；相同 PWM 值时，曝光时间越长，误差越大。(70 PWM, 2 s)和(80 PWM, 1.5 s)的角度误差和、面积误差和与长度误差和较小，且两组曝光参数的误差接近。但从打印效率方面考虑，优选(80 PWM, 1.5 s)作为氧化铝氧化锆复相陶瓷浆料的合适的曝光参数。

表 3 角度、面积的 CAD 模型数值

编号	数值/(°)	编号	数值/mm ²
A1	60	S1	4.7
A2	90	S2	10.4
A3	90	S3	11.2
A4	65	S4	12.8
A5	24.8	S5	17.5
A6	45	S6	14.5
A7	45		
A8	45		
A9	45		
A10	30		
A11	110.2		

图 3 多角度块共聚焦图

图 4 角度、面积和长度的测试数据

2.1.3 脱脂烧结工艺研究

素坯热重曲线见图 5 所示，200~600 ℃为素坯质量变化阶段，300~500 ℃质量变化迅速，变化率较大，该阶段应设置多段保温区间。为使脱脂件有一定的强度方便检测，最高脱脂温度为 900 ℃。烧结工艺路线见图 6 所示，脱脂烧结过程中，样品存在尺寸收缩的现象，为保证烧结后样品尺寸，需要测量烧制工艺后 X、Y、Z 三个方向的线性收缩率。测试结果见图 7 所示，X、Y 方向收缩率大致相同，分别为 21.2%，20.3%；Z 方向收缩率较大为 23.6%。在保证浆料、打印参数、打印设备、后处理工艺一致的前提下 X、Y、Z 三方向使用的

放大系数为 1.269、1.255、1.309。

图 5 素坯的热重曲线

图 6 素坯脱脂烧结曲线图

图 7 XYZ 三方向烧结后收缩率

2.2 致密化烧结后样品性能表征

2.2.1 烧结后的三点弯曲强度

氧化铝氧化锆复相陶瓷致密化烧结后的三点弯曲强度可由式(5)计算^[14]

$$\sigma = \frac{3FL}{2BH^2} \quad (5)$$

式中, F 为试样破坏时的最大力, L 为支撑样件两支点之间的距离, B 为试样宽度, H 为试样厚度。按照精细陶瓷弯曲强度试验方法(GB/T 6569—2006), 样品尺寸为 29 mm×4 mm×3 mm, 跨距 20 mm, 加速度为 0.5 mm/min, 测试数量为 15 个。经计算样品弯曲强度为 352.0 MPa±37.5 MPa。为确

定样品弯曲强度的稳定程度对数据做了 Weibull 分析, 见图 8 所示, 拟合曲线方程为

$$\ln \ln \left[\frac{1}{1-p_f} \right] = 11.2 \ln \sigma - 6.4 \quad (6)$$

式中, P_f 为失效概率, 方程斜率 m 为样品强度的稳定性系数, 数值越大代表稳定性越高。经计算样品三点弯曲的稳定性系数为 11.23。

图 8 Weibull 分析拟合图

2.2.2 物相检测

烧结前后样品的相的变化见图 9a 所示, 烧结前后 Al_2O_3 没有相的变化, ZrO_2 由单斜相转变为四方相。烧结后的元素分析如图 9b 所示, 样品中只有 Al、O、Zr 三种元素, 并无其他杂质, 说明烧制工艺可以将素坯中的有机物完全去除。

(a) XRD 相分析

(b) EDS 元素分析

图 9 致密化烧结后物质分析

2.2.3 微观结构的观察

烧结后的陶瓷样品的表面和断裂面电镜图见图 10 所示, Al_2O_3 和 ZrO_2 分散均匀, 其中 Al_2O_3 为深色晶粒, 粒径均小于 $1\ \mu\text{m}$; ZrO_2 为浅色晶粒, 粒径均小于 $0.5\ \mu\text{m}$ 。由图 10b 可见断裂形式为穿晶断裂, 两种陶瓷颗粒排列紧凑, 未见有明显的气孔和缺陷。

图 10 致密化烧结的陶瓷标准件的 SEM 图

2.3 转相工艺研究

2.3.1 最高转相温度的研究

转相是将不导电的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 转成具有导电性能的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。试验将烧结后的氧化铝氧化锆复相陶瓷零件覆盖在包埋粉中, 在高温条件下反应。包埋粉配方(%为质量分数)为 90.45%的 Al_2O_3 粉(大明科技, 日本), 8.7%的 Na_2O (上海百舜生物科技, 中国), 0.8%的 Li_2O (上海麦克林生化科技, 中国)^[7], 转相工艺路线见图 11 所示。

图 11 转相工艺曲线图

2.3.2 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 物相检测及含量计算

对转相完成后的样品进行 XRD 检测并根据其分析结果计算转相工艺后 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成量。转相后样品 XRD 见图 12 所示。从图 12 中可以看出, 不同的转相温度下均有 $\beta/\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的生成, 转相过程并不改变 ZrO_2 的相, 依然是 $t\text{-ZrO}_2$ 。相的含量用该相对应特征峰的相对强度来计算的, 计算公式如式(7)~(12)^[15-16]。

$$\alpha\% = \frac{f(\alpha)}{f(\alpha) + f(\beta) + f(\beta'')} \times 100\% \quad (7)$$

$$\beta\% = \frac{f(\beta)}{f(\alpha) + f(\beta) + f(\beta'')} \times 100\% \quad (8)$$

$$\beta''\% = \frac{f(\beta'')}{f(\alpha) + f(\beta) + f(\beta'')} \times 100\% \quad (9)$$

$$f(\alpha) = \frac{1}{2} \left[I_{\alpha(104)} \times \frac{10}{9} + I_{\alpha(113)} \right] \quad (10)$$

$$f(\beta) = \frac{1}{3} \left[I_{\beta(102)} \times \frac{10}{3} + I_{\beta(206)} \times \frac{10}{3.5} + I_{\beta(107)} \times \frac{10}{5.5} \right] \quad (11)$$

$$f(\beta'') = \frac{1}{2} \left[I_{\beta''(0111)} \times \frac{10}{4} + I_{\beta''(2011)} \times \frac{10}{8} \right] \quad (12)$$

式中, $I_{\alpha(104)}$ 和 $I_{\alpha(113)}$ 代表 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (104)晶面和(113)晶面的 XRD 衍射峰强度; $I_{\beta(104)}$, $I_{\beta(206)}$, 和 $I_{\beta(107)}$ 代表 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (102)晶面、(206)晶面和(107)晶面的 XRD 衍射峰强度, $I_{\beta''(0111)}$ 和 $I_{\beta''(2011)}$ 代表 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0111)晶面和(2011)晶面的 XRD 衍射峰强度。根据以上公式以及 XRD 可计算出不同相的 Al_2O_3 的相对含量, 计算结果可见表 4, $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的含量(质量分数)随着转相温度的升高而增加, $1500\ ^\circ\text{C}$ 时的含量最高, 为 80.5%。转相后的薄壁 BASE 管如图 13 所示, 由左到右壁厚依次为 0.5 mm、0.8 mm、1.0 mm。

图 12 转相后的 XRD 图谱

表 4 不同转相温度下 Al_2O_3 的质量分数(%)

温度/℃	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$
1 100	37.6	36.5	25.9
1 200	50.7	7.2	42.1
1 300	57.6	12.7	45.3
1 400	16.8	2.9	80.3
1 500	11.8	7.7	80.5

图 13 转相后薄壁 BASE 管

2.3.3 微观结构观察

转相后样品的微观形貌见图 14 所示, 转相前后样品在微观结构上大不相同。在 1 400 ℃ 以后有明显的短棒状晶粒出现(图中箭头所示), 1 500 ℃ 段短棒状晶粒更为明显, 说明在 1 500 ℃ 的转相温度下有大量的 $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成。电镜图的分析结果与 XRD 计算结果基本一致。

(a) 1 100 ℃

(b) 1 200 ℃

(c) 1 300 ℃

(d) 1 400 ℃

(e) 1 500 ℃

图 14 不同温度下转相后的样品的 SEM 电镜图

2.3.4 转相后样品致密度测量

本文使用的 Al_2O_3 粉与 ZrO_2 粉的理论密度分别为 3.97 g/cm^3 和 6.08 g/cm^3 , 经过计算得烧结件的理论密度为 4.43 g/cm^3 , 利用的阿基米德原理测量的平均密度为 4.22 g/cm^3 , 相对致密度为 95.3%。转相后样品的致密度见表 5 所示, 随着转相温度的升高, 致密度下降, 因此转相过程会造成致密度的下降。

表 5 不同转相温度下的密度与致密度

温度/℃	1 100	1 200	1 300	1 400	1 500
密度/(g/cm^3)	4.170	3.895	3.958	3.648	3.589
致密度(%)	94.1	87.9	89.3	82.3	81.0

2.3.5 转相后样品弯曲强度及尺寸精度研究

按照 2.2.1 的三点弯曲强度测试方法, 经转相后的样品的弯曲强度为 $261.5 \text{ MPa} \pm 37.2 \text{ MPa}$ 。对比

2.2.1 所测试的数据, 见图 15 所示, 转相前样本的三点弯曲强度为 $352.0 \text{ MPa} \pm 37.5 \text{ MPa}$, 转相后样本的三点弯曲强度为 $261.5 \text{ MPa} \pm 37.2 \text{ MPa}$ (测试跨距为 20 mm , 加载速度 0.5 mm/min), 表明经转相工艺后, 样品弯曲强度有所下降。但是, 2016 年西北核技术研究所学者制造的 BASE 样品在掺杂质量分数为 $0.4 \% \text{TiO}_2$ 后平均三点弯曲强度为 230 MPa ^[14]; 2016 年上海硅酸盐研究所学者制造的 ZrO_2 、 TiO_2 共掺杂的 BASE 样品弯曲强度为 192 MPa ^[17]。因此, 尽管经过转相工艺后, 面光源光固化技术制造的样品的弯曲强度会有所下降, 但其机械性能并不低于传统工艺的样品。

图 15 转相前后样品的三点弯曲强度对比(* $P < 0.05$)

在成型精度上, 转相前样品在 X 、 Y 、 Z 方向的平均尺寸分别为 $29.2 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$, $3.1 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$, $4.0 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$; 转相后样品在 XYZ 方向的平均尺寸分别为 $29.5 \text{ mm} \pm 0.2 \text{ mm}$, $3.2 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$, $4.2 \text{ mm} \pm 0.1 \text{ mm}$ 。样品在经过转相工艺后三个方向的线性尺寸有所增长, 但是标准差 σ 波动很小, 数据对比见表 6 所示。因此为保证转相后样品的尺寸精度, 在打印模型上应按照各方向尺寸变化情况, 适当调整线性尺寸, 以抵消转相工艺造成的尺寸误差。

表 6 转相前后尺寸对比(平均值 $\pm$ 标准差 σ)

对比方向	理论尺寸/mm	转相前尺寸/mm	转相后尺寸/mm
X 方向	29.0	29.2 ± 0.1	29.5 ± 0.2
Y 方向	3.0	3.1 ± 0.1	3.2 ± 0.1
Z 方向	4.0	4.0 ± 0.1	4.2 ± 0.1

2.3.6 交流阻抗检测与电导率的计算

试验测试温度分别为 200°C , 300°C , 400°C , 450°C , 扫描频率范围为 $100 \text{ Hz} \sim 2 \text{ MHz}$ 。利用 Zview 软件拟合采集到的阻抗数据点, 可得到图 16 所示的等效电路图。

$200 \sim 450^\circ\text{C}$ 的交流阻抗谱图见图 17 所示, 曲线横轴为 Z' 代表阻抗实部, 纵轴为 $-Z''$ 代表阻抗虚

部的相反数。电解质的交流阻抗谱由高频部分的一个半圆形和低频部分的一条直线组成^[18,19], 总电阻 R 可有式(13)表示

$$R = R_g + R_{gb} \quad (13)$$

式中, R_g 为电解质的晶粒电阻数值, 表示为高频圆弧段与横轴的交点, 对应图 16 中等效电路图的 R_1 电阻, R_{gb} 为电解质的晶界电阻数值表示为圆弧的直径, 对应图 16 中等效电路图的 R_2 电阻, 低频端的直线部分表示电解质-电极的界面电容 CPE 。

图 16 等效电路图

根据 XU 等的研究, β'' -氧化铝固体电解质的晶界电阻和晶粒电阻均随测试温度的升高而降低^[20]。本文数据拟合的情况见图 17 和表 7 所示, 晶界电阻随测试温度的升高而降低, 在 $200 \sim 400^\circ\text{C}$ 之间, 样品的晶粒电阻随着温度的升高而降低, 但 450°C 时, 晶粒电阻变大至 8.2Ω , 原因在于样品中存在孔隙, 裂纹等缺陷, 这些缺陷会影响离子迁移速率, 影响电解质的晶粒电阻^[21]。文中晶粒电阻的变化趋势与其他文献研究有偏差, 但总体电阻的变化趋势相同。

(a) $200 \sim 450^\circ\text{C}$ 交流阻抗谱图

(b) 450°C 交流阻抗谱图拟合结果

图 17 交流阻抗谱图

表 7 不同温度段的电阻和离子电导率

温度/℃	电阻 R/Ω	电阻 R_g/Ω	电阻 R_{gb}/Ω	电导率 $\sigma_{IC}/(S/cm)$
200	379.1	374.5	4.6	3.43×10^{-4}
250	347.5	343.0	4.5	3.74×10^{-4}
300	154.0	150.3	3.7	8.44×10^{-4}
350	159.9	157.0	2.9	8.13×10^{-4}
400	57.2	55.6	1.6	2.27×10^{-3}
450	16.6	8.4	8.2	7.83×10^{-3}

根据拟合结果,可计算出每个温度段的电解质总电阻 R , 以及电导率 σ_{IC} , 如式(14)所示。

$$\sigma_{IC} = \frac{L_T}{SR} \quad (14)$$

式中, σ_{IC} 为电解质的电导率; L_T 为样品厚度; S 为电极面积; R 为电解质总电阻。

各温度段的离子电导率计算结果见表 7 所示。

与其他研究机构对比, 利用传统的粉末固相反应法, 如 2017 年韩国浦项科技大学学者制造了掺杂 Fe_2O_3 和 TiO_2 的 BASE 圆片, 其测试的电导率为 $(6.8 \times 10^{-3} \sim 1.6 \times 10^{-1}) S/cm$ ^[3]。2016 年西北核技术研究所学者制造了掺杂 TiO_2 的 BASE 圆片, 其测试的电导率为 $(4.2 \times 10^{-2} \sim 6.8 \times 10^{-1}) S/cm$ ^[14]; 2015 年武汉理工大学学者使用了 Y_2O_3 掺杂的 BASE 圆片, 其测试的电导率为 $(5.7 \times 10^{-3} \sim 3.48 \times 10^{-2}) S/cm$ ^[22]。利用溶胶-凝胶法, 如 2010 年南京工业大学学者制造的 BASE 圆片, 其测试的电导率为 $(3.16 \times 10^{-5} \sim 2.6 \times 10^{-2}) S/cm$ ^[19]。而本文通过所提出基于面光源光固化技术的掺杂 ZrO_2 的 BASE 圆片, 所测试的电导率为 $(3.43 \times 10^{-4} \sim 7.83 \times 10^{-3}) S/cm$, 其电学性能与上述的传统工艺相当。

3 结论

提出了一种利用面光源光固化技术制备 $\beta''-Al_2O_3$ 固体电解质管的制造方法, 并提供了一种可用于薄壁 $\beta''-Al_2O_3$ 固体电解质管制造的专用 $Al_2O_3-ZrO_2$ 复合陶瓷浆料, 其临界曝光强度 E_C 为 $2.39 mJ/cm^2$, 透射深度 D_p 为 $56.5 \mu m$ 。通过多角度块模型确定了 80 PWM, 1.5 s 为该浆料合适的曝光参数, 通过热重分析制定的烧制工艺曲线, 经烧结后的样品的三点弯曲强度为 $352.0 MPa \pm 37.5 MPa$, 致密度为 95.3%。转相温度为 $1\ 500\ ^\circ C$ 时所制备的样本具有 80.5% 的 $\beta''-Al_2O_3$ 的生成量, $450\ ^\circ C$ 时离子电导率为 $7.83 \times 10^{-3} S/cm$, 三点弯曲强度为 $261.5 MPa \pm 37.2 MPa$ 。

参 考 文 献

- [1] 施文博. 外星球核反应堆中热电转换装置吸液芯组件的研制与试验[D]. 保定: 华北电力大学, 2013.
SHI Wenbo. Development and test of wick assembly of the thermoelectric conversion device in alien planetary nuclear reactor[D]. Baoding: North China Electric Power University, 2013.
- [2] 郑小峰. 碱金属在多孔芯蒸发器中的流动和相变传热特性[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
ZHENG Xiaofeng. Flow and phase change heat transfer characteristics of alkali metal in porous wick evaporator[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [3] LEE S T, LEE D H, KIM J S, et al. Influence of Fe and Ti addition on properties of Na+- β/β'' -alumina solid electrolytes[J]. Metals and Materials International, 2017, 23(2): 246-253.
- [4] 王竹梅, 张天峰, 左洪威, 等. 低成本固相法合成 Na- β'' - Al_2O_3 固体电解质陶瓷[J]. 硅酸盐学报, 2018, 46(9): 1217-1221.
WANG Zhumei, ZHANG Tianfeng, ZUO Hongwei, et al. Synthesis of Na- β'' - Al_2O_3 solid electrolyte ceramics by low-cost solid-phase method [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2018, 46(9): 1217-1221.
- [5] 朱承飞, 吉光辉, 薛金花. 稳定剂对 Beta- Al_2O_3 固体电解质性能影响[J]. 稀有金属材料与工程, 2014, 43(10): 2535-2540.
ZHU Chengfei, Ji JIE Guanghui, XUE Jinhua. The influence of stabilizers on the performance of Beta- Al_2O_3 solid electrolyte[J]. Rare Metal Materials and Engineering, 2014, 43(10): 2535-2540.
- [6] 朱承飞, 薛金花. 烧结温度对陶瓷体氧化铝固体电解质性能的影响 [J]. 硅酸盐学报, 2014, 42(7): 886-890.
ZHU Chengfei, XUE Jinhua. The effect of sintering temperature on the performance of ceramic body alumina solid electrolyte [J]. Journal of The Chinese Ceramic Society, 2014, 42(07): 886-890.
- [7] VIRKAR A V, JUE J F, FUNG K Z. Alkali-metal- β -and β'' -alumina and gallate polycrystalline ceramics and fabrication by a vapor phase method : US Patent 6, 117, 807[P]. 2000-08-23.
- [8] 康小亚, 江新标, 朱磊, 等. 基于 SINDA/FLUINT 的汽馈式 AMTEC 传热特性分析[J]. 现代应用物理, 2019, 10(3): 89-95.
KANG Xiaoya, JIANG Xinbiao, ZHU Lei, et al. Analysis

- of heat transfer characteristics of steam-fed AMTEC based on SINDA/FLUINT[J]. *Modern Applied Physics*, 2019, 10(3): 89-95
- [9] 郭刚. AMTEC/TAR 电冷联产系统性能评价与参数分析[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- GUO Gang. Performance evaluation and parameter analysis of AMTEC/TAR cogeneration system[D]. Chongqing: Chongqing University, 2018.
- [10] 李双. 冷等静压法制备大孔径多孔陶瓷管研究[D]. 济南: 山东理工大学, 2009.
- LI Shuang. Research on the preparation of large-pore porous ceramic tubes by cold isostatic pressing[D]. Jinan: Shandong University of Technology, 2009.
- [11] WANG S, LIU N, TAO J, et al. Inkjet printing of conductive patterns and supercapacitors using a multi-walled carbon nanotube/Ag nanoparticle based ink [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(5): 2407-13
- [12] MCOWEN D W, XU S, GGONG Y, et al. 3D - printing electrolytes for solid-state batteries[J]. *Advanced Materials*, 2018, 30(18): 1707132.
- [13] WEI L, ZHANG J, YU F, et al. A novel fabrication of yttria-stabilized-zirconia dense electrolyte for solid oxide fuel cells by 3D printing technique[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(12): 6182-6191.
- [14] CHEN G, LU J, LI L, et al. Microstructure control and properties of β'' - Al_2O_3 solid electrolyte [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2016, 673: 295-301.
- [15] SCHMID C. X-ray characterization of β - and β'' -alumina[J]. *Journal of Materials Science Letters*, 1986, 5(3): 263-266.
- [16] LEE S T, KIM S G, JANG M H, et al. The phase relationship of Na-beta-aluminas synthesized by a sol-gel process in the ternary system $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Li}_2\text{O}$ [J]. *Journal of Ceramic Processing Research*, 2010, 11(1): 86-91.
- [17] ZHAO K, LIU Y, ZENG S M, et al. Preparation and characterization of a ZrO_2 - TiO_2 -co-doped Na- β'' - Al_2O_3 ceramic thin film[J]. *Ceramics International*, 2016, 42(7): 8990-8996.
- [18] WANG Z M, XIE H W, ZHANG Y, et al. Formation free energy of sodium stannate measured using β - β'' - Al_2O_3 ceramic electrolyte[J]. *Rare Metals*, 2017, 36(11): 905-911.
- [19] 朱承飞, 薛金花, 王李, 等. EDTA 配合法制备 β - Al_2O_3 固体电解质 [J]. *无机化学学报*, 2010, 26(7): 1165-1170
- ZHU Chengfei, XUE Jinhua, WANG Li, et al. Preparation of β - Al_2O_3 solid electrolyte by EDTA complexing method [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(7): 1165-1170
- [20] CHEN Guangyu, LU Jiachun, LI Lin, et al. Microstructure control and properties of β'' - Al_2O_3 solid electrolyte [J]. *Journal of Alloys & Compounds*, 2016, 673: 295-301
- [21] 刘敏. 钛酸镧钠基陶瓷电解质制备与电学性能研究[D]. 武汉: 中国地质大学, 2017.
- LIU Min. Preparation and electrical properties of lanthanum titanate sodium-based ceramic electrolyte [D]. Wuhan: China University of Geosciences, 2017.
- [22] XU Dong, JIANG Hongyi, LI Ming, et al. Synthesis and characterization of Y_2O_3 doped Na- β'' - Al_2O_3 solid electrolyte by double zeta process[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(4): 5355-5361.

作者简介: 孟佳丽, 女, 1995 年出生。主要研究方向为增材制造。

E-mail: 1103502668@qq.com

连芬(通信作者), 女, 1971 年出生, 博士, 副教授, 博士生导师。主要研究方向为增材制造与仿生制造。

E-mail: lqiamt@mail.xjtu.edu.cn