

國立交通大學

材料科學與工程學系

碩士論文

Mullite/Zirconia 複合材料之電性分析

Ionic Conductivity and Association Energies from
Analysis of Electronic Impedance of Mullite/Zirconia
Composite



研究生：施惟凱

指導教授：林健正 博士

中華民國九十五年七月

Mullite/Zirconia 複合材料之電性分析

Ionic Conductivity and Association Energies from Analysis of
Electronic Impedance of Mullite/Zirconia Composite

研究生：施惟凱

Student : Wei-Kai Shih

指導教授：林健正 教授

Advisor : Chien-Cheng Lin



Submitted to Department of Material Science and Engineering

College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in Material Science and Engineering

July 2004

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年七月

氧化鋁含量對莫來石/氧化鋁複合材料之電性影響

研究生：施惟凱 指導教授：林健正

國立交通大學材料科學與工程研究所

摘要

本實驗利用將粉末分散後用熱壓法壓製出各種不同氧化鋁含量之 mullite/zirconia 陶瓷複合材料，利用 AC Impedance 量測在 300°C~1300°C 的離子導電率，在用 XRD 鑑定相別，SEM 做微觀結構之觀察與利用 Z-view 軟體所 Fitting 出之等效電路做交互驗證已著實確定各等效電路之意義，並繪畫出各試片相對應等效電路之 Arrhenius 圖求其 Q(活化能)值。研究結果顯示，mullite 試片的活化能值約為 0.63(eV)、MZY10 與 MZY20 皆有轉折溫度約為 700°C 其低溫活化能值為 0.57(eV)、0.68(eV)，高溫活化能值為 0.93(eV)、1.15(eV)，MZY30 活化能值為 0.98(eV)，MZY40 活化能值為 0.85(eV)。將整體試片活化能值與各相對應等效電路活化能值作比較可推測出在各個不同的 mullite/zirconia 陶瓷複合材料在不同溫度下的可能離子移動路徑。再利用活化能值與 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 分佈曲線推測出臨界體積分率為 30%。

Ionic Conductivity and Association Energies from Analysis of Electronic Impedance of Mullite/Zirconia Composite

Student : Wei-Kai Shih

Advisor : Chien-cheng Lin

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

Abstract

The effects of different zirconia content on ionic conductivity and microstructure in mullite/zirconia composite are studied using AC Impedance, SEM and XRD. The activity energy of mullite is about 0.63(eV) at 300°C~1300°C. The MZY10 and MZY20 have a gradual transition in a temperature about 700°C, however the temperature is smaller than 700°C, its activity energies are 0.57(eV) and 0.68(eV). When the temperature is above 700°C, its activity energies are 0.93(eV) and 1.15(eV). The activity energy of MZY30 is 0.98(eV). The activity energy of MZY40 is 0.82(eV). Compare the activity energies of samples with the activity energies of the related equal circuit, we could presume that the ionic transport way in samples. Using the diagram of $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ vs. ZrO_2 could predict the critical volume at 30 vol%~40 vol%.

致謝

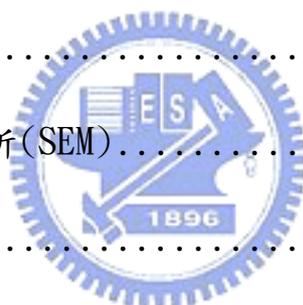
經過了兩年的努力，終於完成了此論文，在這兩年中有歡笑有淚水，更重要的是有一群陪伴著我的夥伴，因為有他們我才能堅持到底完成論文。

在此要特別感謝我的指導教授：林健正老師，他不只給予我實驗上的指導，更告訴我要把實驗的精神與方法應用在生活上，它讓我了解了一個研究生所學的不僅僅是課本上的知識，更重要的是如何再日常生活中發揮一個研究生該有的精神。當然也要感謝實驗室裡的學長們，柯宏達學長與邱家祥學長在實驗上的幫助與建議，還有顏寧瑤學妹、羅國俊學弟與蕭鎮基學弟為苦悶的實驗室帶來歡笑。一定不能忘記的就是我的同窗同學蔡宜庭，有了她的陪伴讓實驗室生涯增添了許多色彩。我還要感謝我的父母在背後支持著在外求學的我，讓我能衣食無缺的專心做研究，當然也得感謝我遠在美國求學的女朋友，因為她，讓我的心靈有所依托，也因為她的鼓勵讓我一次次從挫敗中站起來。特別感謝的是工研院的邱國創先生，他在實驗方法與儀器上的幫助是論文得以完成的關鍵，非常感謝他在忙碌的工作當中依然能撥冗教導我。最後謝謝所有曾經幫助過我，鼓勵過我的人，因為你們讓我學到了更多，謝謝你們。

目錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
致謝	iii
目錄	iv
表目錄.....	vi
圖目錄.....	vii
第一章 前言	1
第二章 原理及文獻回顧.....	4
2-1 分散原理.....	4
2-2 PH 值的調整	5
2-3 溶劑的選擇.....	5
2-4 擴散理論.....	5
2-5 Nernst-Einstein Relation	7
2-6 Arrhenius Diagram.....	11
2-7 Haven Ratio.....	12
2-8 Electrochemistry Impedance Spectroscopy.....	12
第三章 實驗步驟.....	14
3-1 粉體特性量測.....	14

3-2 熱壓試片的製備.....	15
3-3 試片的加工處理.....	16
3-4 密度之量測.....	16
3-5 x-ray 繞射分析	17
3-6 SEM 試片表面觀察	18
3-7 Impedance 的量測	18
第 4 章 結果與討論.....	20
4-1 試片熱壓後結果.....	20
4-2 XRD 分析結果	20
4-3 電子掃描顯微鏡分析(SEM).....	21
4-4 AC Impedance 分析	23
4-5 Nernst-Einstein 方程式計算的結果	34
第 5 章 結論.....	35



表目錄

Table I	40
Table II 1	41
Table III	42
Table IV	43
Table V	44
Table VI	45
Table VII	46



圖目錄

Fig. 1-1 材料韌化過程.....	47
Fig. 2-1 Impedance of Cole Cole's Plots and equivalent circuit	48
Fig. 2-2 Reciprocal Capacitance VS. Temperature	48
Fig. 2-3 Resistance VS. Inverse Absolute Temperature	49
Fig. 3-1 實驗流程.....	50
Fig.4-1 各試片 XRD 繞射圖	51
Fig. 4-2 各組成試片之 SEM 觀察圖	52
Fig.4-3 $z' - z''$ 圖	56
Fig.4-4 $M' - M''$ 圖	60
Fig.4-5 等效電路圖.....	62
Fig.4-6 (a)mullite 的各相對應等效電路 R-T 圖。(b)mullite 的各相對應等效電路 C-T 圖。(c)mullite 的 C-T 圖在固定頻率於 1MHz，溫度為 300°C~1300°C	63
Fig.4-7 (a)mzy10 的各相對應等效電路 R-T 圖 (b)mzy10 的各相對應等效電路 C-T 圖 (c)mzy10 的 C-T 圖在固定頻率於 1MHz，溫度為 300°C~1300°C	64
Fig.4-8 (a)400°C 下各相對應 RC 等效電路值對成份分佈圖(b)500°C 下各相對應 RC 等效電路值對成份分佈圖.....	65
Fig.4-9 (a)400°C 下的 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 對組成分佈圖 (b)500°C 下的 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 對組成分佈圖	66

Fig.4-10 mullite、MZY10、MZY20、MZY30、MZY40 的 Arrhenius 圖	67
Fig.4-11 MZY10 與其相對映等效電路 Arrhenius 圖	68
Fig.4-12 MZY20 與其相對映等效電路 Arrhenius 圖	70
Fig.4-13 MZY30 與其相對映等效電路 Arrhenius 圖	72
Fig.4-14 MZY40 與其相對映等效電路 Arrhenius 圖	74
Fig.4-15(a) mullite 試片之 Nernst-Einsteint 方程式計算值與實驗值比較 圖(b)zirconia 試片之 Nernst-Einsteint 方程式計算值與實驗值比較圖	76



第一章 前言

在人類歷史上，使用陶瓷遠從石器時代就已經開始。從最早期的民生用途到後來的觀賞藝術用途到近期的傳統工業用陶瓷以至於到現在所發展出來的高科技用途精密陶瓷。陶瓷的用途從民生走入工業邁向科技領域，不但具有藝術價值更具有科技研究的價值。精密陶瓷可大致分為四大類，注重耐高溫高強度的結構陶瓷、注重光學性質的光學陶瓷以及電子陶瓷和生醫陶瓷。其中結構陶瓷為在高溫狀態下能具有高強度、化性安定、抗熱潛變等良好的高溫性質，但是卻有質脆、韌性不佳、抗拉強度低的缺點。為了提高陶瓷材料的韌性，常添加一些韌化劑，以複合材料的型態出現。陶瓷基複合材料特別的地方在於其微結構對於添加物的含量有顯著的改變，又該材料的各種性質(電性、熱性、機械性質、光學性質)與其微結構息息相關，因此只要改變了添加物的含量就能改變該材料的特性，這也正式陶瓷基複合材料之所以用途廣泛的原因。

莫來石(mullite)具有優良的高溫性質，高熔點(約 1840 度)，低熱膨脹係數(5.7×10^{-6} 1/K)，較高的抗熱震能力，較高的抗熱潛變能力，較低的密度和極高的化學安定性。莫來石廣泛的被應用在耐火材料上，爐壁材料，燃燒器噴嘴等等，但其長久以來的缺點就是韌性不足，

對空孔、裂痕的容忍性低。由過去的文獻資料顯示^[1-3]，部分安定氧化鋯(PSZ)和碳化矽(SiC)最常被使用來當作莫來石的韌化劑。

氧化鋯(Zirconia)是著名的韌化陶瓷材料，具有較低的摩擦係數、高強度、高硬度、高溫穩定性與化學安定性。單純的氧化鋯其韌性並不如預期，通常我們加入少量安定劑(CaO、MgO、Y₂O₃、CeO₂、Al₂O₃等)使其韌性提高，其原因為其韌化機制為相變化韌化^[4]，因此必需要含有tetragonal相的zirconia存在，因為tetragonal相轉變為monoclinic相時會發生體積的膨脹，因此給了裂痕尖端一壓應力壓抑了裂痕的成長達到韌化的目的。



一般而言，陶瓷基複合材料選用的強化相有顆粒型，纖維型，鬚晶型。其韌化技術大致上分為下列幾種^[5,6]：【1】相變化韌化；【2】高韌性材料塑性材料變型；【3】鬚晶、纖維拔起的摩擦力；【4】應力誘發為裂痕韌化，如Fig. 1-1所示，其原理都是利用吸收裂痕成長的能量來阻止裂痕繼續成長。然而陶瓷基複合材料的強化相除了會改變該複合材料的微結構之外，對於其高溫下的氧化行為也會有一定程度的影響，特別是選用了類似SiC等非氧化物材料時，其高溫下經常會因為添加劑的氧化而改變了該複合材料原本的特性。過去在很多研究中^[7-11]，把mullite/ZrO₂設定為基地(matrix)，去觀察強化相(SiC)在高溫下氧化後其氧化物厚度與氧化深度之間的關係，依此關係可以解釋

zirconia 含量對基相氧化行為的影響，而本實驗則是利用 AC Impedance 來量測該材料的離子導電度 (Ionic conductivity)，從 Conductivity 的觀點來探討 zirconia 含量對於 mullite/zirconia 複合材料其離子的遷移行為。



第 2 章 原理及文獻回顧

本章主要對製作mullite/ZrO₂試片流程中所應用到的原理及做一簡單的介紹，緊接著對分析時所需要的基本原理:擴散理論、Nernst-Einstein Equatuon、Arrhenius Equation、RC等效電路做基本的介紹。

2-1 分散原理



製做陶瓷的前製程中最重要的就是粉末處理，分為乾式混合與濕式混合，許多的研究報告中指出^[12-15]利用濕式混合可以得到較佳的分散性，Sacks等人^[16]更提出濕式混合較乾式混合於燒結前的生胚有較小的開放性空孔和較高的相對密度，可以降低燒結時的收縮和減少缺陷的產生。分散性佳可以減少混合過程中相同粉末凝聚成團的現象 (agglomerate)，粉體的分散還需要考慮到溶劑的選擇、粉體的表面電位、電解質、分散劑和表面活性劑等因素的影響。分散在陶瓷材料的製程中非常重要，因為因分散不佳而造成的團聚現象所產生的孔洞缺陷是無法藉由燒結來彌除的。

2-2 PH 值的調整

若兩粉體帶相同電荷時，彼此間會有排斥力因此不會聚集在一起，利用調整溶液的 PH 值可以使粉體的表面帶更多相同的電荷因而產生更大的排斥力藉此提高分散的效果。

2-3 溶劑的選擇

溶劑的選擇必須是介電常數較高者，因為可以增加擴散電偶層的厚度而得到較佳的分散效果；且溶劑還需具有良好的濕潤性和解離性，使粉體能容易的被潤濕且解離在溶液中。除此之外，溶劑的沸點也需要考慮，因為沸點過高的溶劑較難揮發會造成混合後不易乾燥的問題。Parish 等人的研究^[17]指出醇類對於金屬氧化物有良好的分散效果且醇類沸點低較易乾燥，且介電常數亦不小。

2-4 擴散理論

擴散是指原子或分子由系統中的某一部分轉移到另一部分的質傳過程，此過程的速率正比於該原子或分子在基質的傳輸速率，當然也和該原子或分子所具有的能量有關。Fick 引用了 Fourier 所導證

的熱傳方程式成功推導出了擴散方程式，他是第一個寫出擴散方程式的人^[18,19]。他假設在一等向性(isotropic)材料中，單位截面積的通量(flux)正比於該截面的濃度梯度(concentration gradient)：

$$J_1 = -D \left(\frac{dC_1}{dX} \right) \quad (2-1)$$

其中 J：通量(1/cm²·sec)，D：擴散係數(cm²/sec)，C：濃度(1/cm³)，
x：空間座標軸平行於濃度梯度方向(cm)

Fick's first law 再加上質量守恆定律便可以推導出 Fick's second law

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial X} \left[D \frac{\partial C}{\partial X} \right] \quad (2-2)$$

此方程式有兩種解

1. Steady-state solutions

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C = 0 \quad (2-3)$$

其中 $\nabla^2 C$: Laplacian of C。

2. Non-steady-state solutions

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (2-4)$$

又 Non-steady-state solutions 可以分為 3 大種情況來考慮並解出方程式，以下對其解做簡單的介紹。

< 1 > Thin-film solution

$$C(x,t) = \frac{bC}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp \left[\frac{-x^2}{4Dt} \right] \quad (2-5)$$

其中 b :thickness, C :濃度, x :距離, t :時間, D :擴散係數。

$$\text{Boundary conditions: } \begin{cases} \text{for } |x| > 0, C \rightarrow 0 \text{ as } t \rightarrow 0 \\ \text{for } x = 0, c \rightarrow 0 \text{ as } t \rightarrow 0 \end{cases}$$

<2> solutions for a pair of Semi-infinite Solids

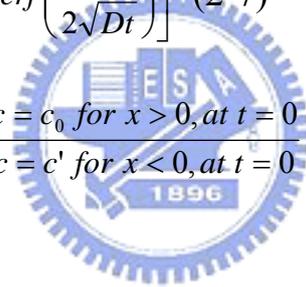
$$C(x,t) = \frac{c'}{2} \left[1 + \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-6)$$

$$\text{Boundary conditions: } \begin{cases} c = 0 \text{ for } x < 0, \text{ at } t = 0 \\ c = c' \text{ for } x > 0, \text{ at } t = 0 \end{cases}$$

<3> Infinite system-surface composition constant

$$C(x,t) - c_0 = \frac{c' - c_0}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (2-7)$$

$$\text{Boundary condition: } \begin{cases} c = c_0 \text{ for } x > 0, \text{ at } t = 0 \\ c = c' \text{ for } x < 0, \text{ at } t = 0 \end{cases}$$



2-5 Nernst-Einstein Relation

Nernst-Einstein 方程式是由兩篇獨立的論文推導出來的，一是 Nernst 在 1888 年發表，而另一篇是 Einstein 再 1905 年發表的。以下是此方程式簡單的推導過程來幫助了解此方程式的意義^[20]。

當一個帶正電的離子被放在一個有電位梯度的地方時它所受到的作用力為

$$f_x = -ze \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (2-8)$$

其中 f_x : the force with x-direction, E : electrical potential, x : distance, ze : 電荷數。

當一分子或原子被放在一個有 Gibbs 自由能梯度的地方時它所受到的作用力為

$$f_x = -\frac{1}{N_0} \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x} \right) \quad (2-9)$$

其中 \bar{G}_i : partial molal Gibbs free energy, N_0 : Avogadro's Number (6.0222×10^{23})。

又

$$V_x = B_i f_x \quad (2-10)$$

其中 V_x : particle velocity (cm/sec), B_i : absolute mobility ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{v} \cdot \text{A}$) or ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{joule}$)。

把(2-10)帶入到(2-8)和(2-9)中可以得到

$$V_x = -ze B_i \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (2-11)$$

$$V_x = -\frac{B_i}{N_0} \left(\frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x} \right) \quad (2-12)$$

電流密度的公式為

$J_i = n_i ze V_x$ 把(2-11)帶入此公式可以得到

$$J_i = n_i (ze)^2 B_i \left(\frac{\partial E}{\partial x} \right) \quad (2-13)$$

又 partial conductivity 公式為

$$\sigma_i = n_i (z_i e)^2 B_i \quad (2-14)$$

其中 n_i : number of the charge carrier, B_i : absolute mobility ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{v} \cdot$

A) or ($\text{cm}^2/\text{sec} \cdot \text{joule}$), $z_i e$: 電荷數。

根據熱力學原理

$$\begin{aligned} \therefore \bar{G}_i &= \bar{G}_i^0 + RT \ln a_i \\ \therefore \frac{\partial \bar{G}_i}{\partial x} &= \frac{RT}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) \end{aligned} \quad (2-15)$$

把(2-15)帶入到(2-12)得到

$$V_x = kTB_i \frac{1}{n_i} \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right) \quad (2-16)$$

然後把 $J_i = n_i V_x = -kTB_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right)$ 此式子與 Fick's first law: $J_i = -D_i \left(\frac{\partial n_i}{\partial x} \right)$ 兩

者相等可以得到

$$D_{tr} = kTB_i \quad D_{tr}: \text{tracer diffusivity} \quad (2-17)$$

此方程式便是著名的 Einstein 方程式。

又把(2-17)和(2-14)兩個方程式結合在一起可以得出

$$D_{tr} = \frac{kT}{(ze)^2 n_i} \sigma_i \quad \text{or} \quad \sigma_i = \left(\frac{(ze)^2 n_i}{kT} \right) D_{tr} \quad (2-18)$$

(2-16)或(2-17)就是推導出來的 Nernst-Einstein 方程式。

又此方程式還可以改寫成

$$\sigma_{total} = \left(\frac{(ze)^2 n_i}{kT} \right) D_{tr} \quad (2-19)$$

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_{total}} \quad t_i : \text{transference number}$$

$$\sigma_{total} : \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_p$$

其中 σ_e : conductivity of electrons , σ_{ion} : conductivity of ions ,
 σ_p : conductivity of positive holes 。

再經過移項之後方程式可寫為

$$\sigma_{total} T = \left(\frac{(ze)^2 n_i}{\kappa T_i} \right) D_i^{tr} \quad (2-20)$$

其中 D_i^{tr} 是指放射性追蹤同位素在該材料內的擴散係數，也就是說該放射性追蹤同位素必需是該材料離子擴散時的載子，若是該材料的擴散機制為空孔時，根據Compaan與Haven的發表， D_v 與 D_i^{tr} 有如下之關係^[21]：

$$D_i^{tr} = f D_v \quad (2-21)$$

其中 D_v : 空位擴散係數， f : correlation factor 。

因此為了能使由空位所控制的擴散機構也能利用 D_i^{tr} 求出其與 σ_{total} 的關係可以利用(2-21)式將(2-20)式改寫為

$$\sigma_{total} T = \left(\frac{(ze)^2 n_i}{\kappa T_i f} \right) D_i^{tr} \quad (2-22)$$

此方程式可以將 D_i^{tr} 與 σ_{total} 透過 Nernst-Einstein 方程式結合在一起。

2-6 Arrhenius Diagram

原子擴散方程式可以寫成

$$D_i^{tr} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-23)$$

$$D_0 = \alpha a^2 z \nu$$

α : 幾何因子。

ν : 原子跳動頻率。

a : 跳動距離。

Q : 活化能。

z : 可跳動位置數目。

D_0 可看為一與溫度 T 無關的常數。

將(2-23)式帶入(2-22)式可以得到

$$\sigma_{total} T = \left(\frac{(ze)^2 n_i}{kt_i}\right) D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2-24)$$

$$\text{所以 } \ln(\sigma_{total} T) = \ln\left(\frac{(ze)^2 n_i}{kt_i}\right) + \ln D_0 - \frac{Q}{RT} \quad (2-25)$$

把(2-25)式對 $\left(\frac{1}{T}\right)$ 作微分，可以得到下式

$$\frac{d \ln(\sigma_{total} T)}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -Q \quad (2-26)$$

由上式可以得知將 $\ln(\sigma_{total} T)$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖其斜率便會等於活化能值，此圖即為Arrhenius diagram，利用Arrhenius diagram可以推算出各組sample的活化能(Q)值。有關於Zirconia和mullite的活化能值相關研究非常的多^[22-26]，文獻中指出mullite的活化能值約為 0.65eV而Zirconia約為 1.05eV。相對於Zirconia與mullite的相關研究資料數量之多，而其複合材料的活化能值研究卻未有文獻刊出，故本實驗將利用AC Impedance

從 Conductivity 的角度探討該陶瓷基複合材料的活化能值。

2-7 Haven ratio

Haven ratio 是表示由 Nernst-Einstein 方程式所計算出來的擴散係數(D_σ)與直接利用放射性追蹤同位素所求出的擴散係數(D_T)的比值，其定義如下

$$H_R = \frac{D_T}{D_\sigma} \quad (2-27)$$

過去較早期的文獻中，我們通常將 Haven ratio 忽略不計但在今日為了追求更精確的數據，越來越多的文獻都將 Haven ratio 納入考慮之中，當然也包括了考慮 transference number。在加入了 Haven ratio 後，從直接經由放射性追蹤同位素量測出的擴散係數與量測離子導電率後經由 Nernst-Einstein 方程式所計算出的擴散係數的差別可以提供更多有關離子擴散的訊息。

2-8 Electrochemistry Impedance Spectroscopy

電化學阻抗頻譜是利用電阻、電感、電容等元件模擬方式將材料電性作為量測依據，對於複雜的陶瓷材料來說是一項分析的好工具。

利用量測不同溫度下的Cole Cole's Plots藉由分析儀器將訊號轉為電路模型，再將電路模型中個別的元件特性解析出來。利用相對應的RC Model可找出材料內部的Describe electrodes、Grain Boundaries與Grain所發生的變化可因此了解材料進而改善之^[27,28]。

例如Fig.2-1 是一個標準的Cole Cole's Plot圖，右上方的的是它的4RC(R：電阻，C：電容)等效電路，同時利用Z-view軟體做非線性回歸後可以知道每一個部份的等效電路的值。在各溫度下量測到的阻抗所Fitting出來的各個元件值分別作成Fig.2-2(Reciprocal Capacitance Versus Temperature) 與 Fig.2-3(Resistance Versus Inverse Absolute Temperature)，根據Curie-Weiss Law^[28,29]：

$$\varepsilon_i \propto C_i \propto K/T \quad (2-28)$$

其中 ε_i ：介電常數， C_i ：電容， K ：蒲朗克常數， T ：絕對溫度。

可以輕易的判斷出R1C1 為Shell region、R2C2 為Grain boundary region、R3C3 為Ceramic/electrode Interface、R4C4 為Core region^[28]。

此方法的優點就在於它能靈敏且忠實的反應出材料的特性，而且試片的製作也較為簡單可以大幅縮短實驗所需要的時間。但需特別注意一點，在某些材料例如zirconia，其材料本身的孔洞缺陷、裂痕等等表現出的阻抗行為與Grain boundary類似^[30]。

第三章 實驗步驟

本研究以熱壓法製備mullite/ ZrO_2 複合材料，有關實驗的步驟流程以Fig.3-1 實驗流程圖來簡單表示。有關粉體特性測量、熱壓試片、理論密度之量測、試片的分析以下將詳述說明：

3.1 粉體特性測量



陶瓷粉末原料為工業級 mullite(KM-mullite, Kyoritsu Ceramic Material Co., Nagoya, Japan)，3mol%- Y_2O_3 部分安定氧化鋯粉體 (TZ-3Y，Toyo Soda Mfg., Co., Tokyo, Japan)；粉體的平均粒徑、比表面積、理論密度、化學成份皆列於Table I。其中平均粒徑的量測方法為沉降法，理論密度則使用 pycnometer(Multivolum pycnometer 1305, Micromeritics, GA, USA)，而比表面積、化學成分則由廠商提供。

3.2 熱壓試片的製備

3.2-1 mullite/ZrO₂複合材料粉末的製備

首先將工業級mullite、ZrO₂兩種粉末分別以不同成分比例秤重後加以混合，Table II 是各粉末為混合所需重量。用去離子水當溶劑，利用NaOH調整PH值到 10，並以超音波震盪器(Model XL-2020, SONICATOR, Heat Systems Inc.Farmingdale, NY)震盪 5~10 分鐘將凝聚的分子打散，使其成為均勻分散的懸浮液，然後用加熱攪拌器攪拌懸浮液，再將此懸浮液放入烘箱中升溫至 150°C烘乾，在以研鉢搗碎研磨，最後利用 80 mesh篩網過篩，將粉末裝入塑膠瓶中。不同粉末的編號和成分如Table III所示，其組成以mullite和ZrO₂的相對體積百分比為計算標準。



3.2-2 熱壓試片

將分散好的粉末倒入直徑 25mm高度 10mm的石墨模具中，為了節省實驗時間，將比例相近的粉末合成一爐作熱壓，為避免混合中間以石墨墊片作為區隔。將模具放入熱壓爐中，施以 5MPa的壓力將粉末預壓成型。成型後釋放壓力，抽真空到 2×10^{-4} Torr後開始加熱，於溫度 300°C前以每分鐘 10°C的速度慢慢加熱，並保持真空以便使試片

中的水分能完全揮發。溫度 300°C 以後通入氫氣至 1 大氣壓，避免氧化發生，並施加壓力到 5MPa。當溫度到達 1000°C 時，施加壓力至 10MPa，升溫至 1600°C 時線性增加壓力到 25MPa，持溫 45 分鐘。溫度下降過程，壓力漸漸釋放到溫度 1100°C 時壓力釋放完畢，等試片冷卻至室溫將試片從石墨模具中取出，各試片熱壓條件如 Table III 所示。

3.3 試片加工處理

首先除去表面的石墨墊片，用砂紙粗磨。再用切割機切割成約為 8mm×6mm×2mm 的長形薄狀試片，用平面磨床(MINIMET)磨平表面，在研磨拋光到 0.1μm，用丙酮清洗試片表面乾燥後放置電子防潮箱中保存。

3.4 密度之量測

試片的體密度以阿基米德法測量。首先將試片置入去離子水中，放在加熱器上煮沸 24 小時後，靜置到室溫迅速將試片取出並擦乾表面，即可用電子天秤(Model R200D, Satourius AG, Goettingen, Germany)

測其濕重 M 。量測濕重應注意速度要快避免表面水分蒸發影響精確度。爾後在將試片置入水中測量其懸浮重 S ，在將試片放入烘箱中以 120°C 烘乾後用電子天秤測其乾重 B 。得到這三種重量後依下列公式可以得到體密度 ρ_b ：

$$\rho_b = \frac{B}{M - S}$$

熱壓試片的理論密度為試片中各粉體的百分比乘上其粉體的密度相加而成。相對密度為熱壓後試片的量測體密度值除以理論密度值成上百分之百。Table III 顯示了各成分試片的相對密度值，顯示燒結完成的試片皆有 98% 以上的相對密度值。



3.5 x-ray 繞射分析

利用 x-ray 繞射儀 (Model M18XHF, Mac Science, Japan) 對熱壓試片進行繞射分析以鑑定相別。設定電流為 40mA、電壓 100kV 以 Cu 的 $K\alpha$ 射線經由 Ni Filter 濾波後再試片表面進行 10 度到 80 度的掃描，掃描速度為每分鐘 10 度，每隔 $2\theta=0.01^{\circ}$ 記錄一次 x-ray 的強度，掃描出來的圖形再與 JCPD 卡交相比對以鑑定相別。

3.6 SEM 試片表面觀察

以掃描式電子顯微鏡(Model JSM-6500, JEOL, Tokyo, Japan)對試片進行表面的觀察。操作時的加速電壓為 20kV 且試片表面需鍍上一層白金並以碳膠做接線，以提高試片表面導電度避免 Charging Effect 發生影響觀察。

3.7 Impedance 的量測

首先試片經過研磨拋光到 $0.1\mu\text{m}$ 後，在表面塗上一層白金膠爾後放入高溫爐(CM Rapid Temp Furnace)中在 1100°C 中持溫 30 分鐘以去除白金膠上的水氣並使它與試片緊密接合，待降至室溫即可取出。需特別注意的是試片的厚薄控制，因為交流阻抗儀對待測物品有其限制故本實驗之試片厚度需低於 1mm 才可順利進行量測。接下來利用交流阻抗儀(Model 4194A, Hewlett-Packard, Tokyo, Japan)量測出該試片的 phase angle(θ)與 Impedance 的絕對值($|z|$)與 frequency(f)的關係，利用關係式：

$$z' = |z| \cos \theta \quad (3-1)$$

$$z'' = |z| \sin \theta \quad (3-2)$$

以 z' 為 x 軸， z'' 為 y 軸畫出 Cole Cole's Plot 圖。利用 Z-view 軟體可以

分析出該試片等效電路與此試片的電阻值(R)，在轉換成電導值，導入

$$\frac{d \ln \sigma_{total} T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -Q \quad (3-3)$$

可以得知製作 $\ln \sigma_{total} T$ 對 $\frac{1}{T}$ 的 Arrhenius Diagram 由其斜率可得出試片活化能值。再利用 Z-view 軟體做非線性回歸算出的各等效電路元件的值分別對溫度作圖套入 Curie-Weiss Law 可以判別出各等效電路元件所代表的意義，進而瞭解到試片微結構與導電度貢獻的關係，再與文獻做比較可更進一步推測離子擴散行為與微結構的關係。本實驗的 AC Impedance 量測參數為掃描頻率 100Hz~10MHz，AC 電壓為 1V。



第 4 章 結果與討論

4-1 試片熱壓後結果

經過熱壓之後的複合陶瓷材料，其相對密度的量測結果列於 Table III。Somiya and Hirata^[31]所發表的文獻中提到在mullite/zirconia系統中，於低燒結溫度下添加 0~25 vol% 的ZrO₂會提高它的體密度，若tetragonal-ZrO₂添加量越多的話，可以降低其燒結溫度。本實驗的相對密度皆大於 98%，這代表試片的緻密性佳，相對孔洞缺陷較少，對於本實驗所探討的離子擴散行為來說，因其空孔缺陷造成的誤差值較小，如此一來可提升本實驗的正確性。



4-2 XRD 分析結果

Fig.4-1 為所有實驗試片之 XRD 繞射分析結果，從 XRD 繞射圖可知 mullite 與 zirconia 熱壓後並沒有產生新的相，也就是說 mullite 與 zirconia 之間沒有化學反應的發生。

Fig.4-1 可看出 low zirconia 試片 (zirconia 含量低於 30%) 其 monoclinic 相在整體試片中的比例較 high zirconia (zirconia 含量高於 30%) 高，此現象的原因可能是因為兩種材料的熱膨脹程度不相同所引起，從文獻中^[32]得知 mullite 的線膨脹係數為 $5.3(\text{in}/\text{in} \cdot ^\circ\text{C} \times 10^6)$ ，zirconia

的線膨脹係數為 $10.0(\text{in}/\text{in}\cdot\text{in}^\circ\text{C}\times 10^6)$ 因為兩種材料的線膨脹係數差異很大，因此試片熱壓後從高溫往下降時其體積收縮的比率有顯著的差別，又從SEM的觀察可以得知在低zirconia組成的試片裡zirconia幾乎是被mullite所包圍住，也就是zirconia晶粒呈現被隔離狀態，接著我們考慮在低zirconia組成的試片中，因為zirconia收縮的體積比mullite的體積要大，因此zirconia受到的殘留應力為拉應力，對zirconia來說從tetragonal相轉變成monoclinic相會產生約9.7%體積的膨脹，因此受到拉應力的zirconia對於monoclinic相的轉換是有幫助的。由此觀點來看，在較低zirconia組成試片中其monoclinic相的XRD相對強度較zirconia成分高的試片強可以得到合理的解釋。

而 high zirconia 試片的情況恰好與 low zirconia 相反，在 high zirconia 試片其 mullite 晶粒是被 zirconia 晶粒所包圍，所以對 zirconia 而言會受到來自 mullite 晶粒的壓應力，而壓應力對於會發生體積膨脹的 t 相轉 m 相是沒有幫助的，所以在 high zirconia 試片中，monoclinic 相的 zirconia 佔整體試片的比例較 low zirconia 低。

4-3 電子掃描顯微鏡分析(SEM)

Fig.4-2 為所有陶瓷基複合材料的SEM微觀結構圖，圖中較為明亮的部分為 ZrO_2 而較暗的部份為mullite。根據文獻^[33]指出 ZrO_2 的添加

量越多會使mullite晶粒變小，另外文獻^[34]上亦指出加入ZrO₂會降低mullite的晶粒生長速度以及減少玻璃相(glassy phase)在晶界上的形成。其複材成分與晶粒大小之關係列表於TableIV。在Fig.4-2 中可以發現在MZY05~MZY10 的複合材料試片中，zirconia晶粒呈現隔離狀態(isolated)，隨著zirconia添加量的增加，MZY20 試片開始有少量的zirconia晶粒互相連接，MZY30 試片是一個很明顯的過渡試片，與MZY20 相比它有更多的zirconia晶粒相連，而MZY40 試片則很明顯的有大量的zirconia晶粒互相連結，試片內zirconia晶粒的隔離狀態快速的消失，MZY50 其zirconia晶粒已經完全相連，反而是mullite晶粒成為隔離狀態。試片內相互連結的zirconia晶粒會形成一快速擴散路徑，尤其是對氧離子來說，這也使得介質的傳導有較大的機率是經由此路徑。

Fig4-2 也可以清楚看出在 mullite 與 MZY05 試片中，mullite 的晶粒形狀為長條型，也就是說 mullite 晶粒沿著 c 軸成長，然而在 MZY10 以上的試片，其 mullite 晶粒形狀為非長條型，也就是 mullite 晶粒為等軸成長，此現象的原因有可能是因為加入的 zirconia 限制住了 mullite 的生長，使得沿 c 軸成長的 mullite 晶粒受到 zirconia 晶粒的阻擋而較難成長。

4-4 AC Impedance 分析

4-4.1 Cole Cole's Plot 圖

利用 HP4194A 對試片進行 AC Impedance 測試，頻率範圍從 100Hz~10MHz，輸入電壓為 1V，溫度範圍從 300°C~1300°C。測量出來的數據為 Impedance vs. frequency 與 phase angle vs. frequency 的關係圖，必須利用下面公式^[27]：

$$z' = |z| \cos \theta \quad (4-1)$$

$$z'' = |z| \sin \theta \quad (4-2)$$

其中 $|z|$ ：阻抗值， z' ：電阻， z'' ：電抗， θ ：相位角。

以 z' 為 X 軸， z'' 為 Y 軸可繪出 complex impedance 圖。交流阻抗頻譜儀還有另外 3 種較常使用的表現形式，分別為 Y (admittance)、 M (electric modulus)， ϵ (permittivity)。其相互間的關係式^[27]為

$$M = j\omega C_c Z = M' + jM'' = \epsilon^{-1} = j\omega C_c (Y)^{-1} \quad (4-3)$$

where $j = \sqrt{-1}$ ； ω : angular frequency； $C_c \equiv \epsilon_0 A_c / l$ (capacitance of the empty cell) ϵ_0 ：dielectric permittivity of free space (8.854×10^{-12} F/m)。

A_c ：electrode area。 l ：electrode separation length。經由前述關係式可以任意轉換 $z' - z''$ 圖為 $M' - M''$ 圖或是 $Y' - Y''$ 圖。

根據文獻^[35,36]為了確定等效電路的準確性，必需使非線性回歸的結果符合 $z' - z''$ 圖與 $M' - M''$ 圖的趨勢，因為 $z' - z''$ 圖上對於低頻部份的

曲線表現的較為明顯，而 $M'-M''$ 圖則是在高頻部份的曲線表現較為明顯，因此一個能在高頻低頻都能符合的非線性回歸結果其相對應的等效電路才能正確的反應出該材料之特性。

Fig.4-3(a)&(b)是 mullite 試片在不同溫度下的 $z'-z''$ 圖。從圖中可以清楚發現溫度越高，曲線與 z' 軸的截距就越短也就是電阻值越小，另外該圖中的半圓為非完美半圓，其原因為該大半圓其實可以看成由三個完美的小半圓組合而成，因為在 $z'-z''$ 圖上，一組 RC 等效電路可以畫出一個完美半圓，由於我們使用 3RC 等效電路來對 mullite 作非線性回歸，所以 mullite 在 $z'-z''$ 圖上的大半圓皆可以看成是由三個完美的小半圓組合而成。



Fig.4-3(c)&(d)&(e)為 MZY80 在不同溫度下的 $z'-z''$ 圖，其曲線與 z' 軸之截距隨溫度升高而降低，值得注意的是其降低的速度遠比 mullite 要快，也就是說 MZY80 的 R 值隨溫度的變化程度較 mullite 來得劇烈，而在 MZY80 的圖中可以發現很明顯的兩個半圓，但此兩半圓亦為非完美半圓，它們都是由其他的完美半圓所組成。

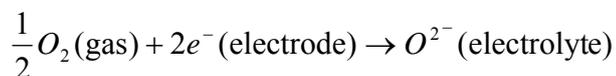
Fig.4-3(f)是 zirconia 在 300°C~400°C 的圖，也可以看見明顯兩個半圓，且其與 z' 軸之截距又比 MZY80 來的更小且隨溫度之變化也非常劇烈。

如 Table V 所示，mullite 的電阻值對溫度的變化性較緩和，而

zirconia 含量較多的試片其電阻值對溫度的變化量則較為劇烈。

比較Fig.4-3(a)~Fig.4-3(f)可以發現zirconia含量越多之試片其所能量測到的溫度範圍也越小，也就是說在高zirconia含量的試片，其可量測出有用訊號的溫度上限下降，根據文獻^[23,37]安定化氧化鋁為一良好固態電解質材料，因為其結構為螢石型晶體結構，此結構允許了氧離子的快速移動，因此在較高溫度下氧擴散的非常快速使得其電阻值變的非常低而使儀器偵測的阻抗值為負，此一訊號代表該材料出現漏電流現象，其內部已有途徑可以直接導通電流，在Bae等人的研究中^[38]也有提及在超過 500°C 以後zirconia的訊號會變得太小而偵測不到。

除此之外，選用白金當電極也是造成zirconia可量測溫度下降的原因，根據過去的研究^[39]白金在 700°C 時便會活化成催化劑，此時塗佈在zirconia表面的白金電極會活躍地和大氣中的氧產生如下反應：



因此造成有更多的氧離子可以進入zirconia試片幫助傳遞形成一離子流通道穿過試片^[40]。由於利用AC Impedance無法克服此一困難，因此利用直流電錶(HP34401A)來測量高zirconia組成試片在高溫下的電阻值。

Fig.4-3 中，實線部份為使用 Z-view 軟體做非線性回歸的結果，可以發現在高 mullite 成份的試片其高溫下的非線性回歸曲線與實際測量的曲線較為接近，相反的，在 zirconia 含量較多的試片其低溫的非線性回歸與實際測量值較為接近，但整體而言本實驗非線性回歸曲線的結果與實際測量值的誤差皆控制在 10% 以內。在 Fig.4-3 中可以明顯發現，量測的數據在高頻區段太過集中，因此對高頻區段作非線性回歸變得較為困難，利用 Z-view 軟體與公式(4-3)將 $z'-z''$ 圖轉化為 $M'-M''$ 圖，如 Fig.4-4 所示。從 Fig.4-4 可以清楚發現在低頻區段較為集中，而高頻區段則較為明顯，因此對 $M'-M''$ 圖來說對高頻段部份做非線性回歸是比較精準的，一個能真正反應出該材料特性的非線性回歸曲線其結果必然是能同時符合高頻區段與低頻區段訊號。

4-4.2 等效電路的建立與其相對應的意義

Fig.4-5 為 mullite-1100°C 的 3RC 等效電路圖，根據 Voigt 所設計的等效電路^[27] 採用 3 組 RC 元件串聯來作為等效電路的組態，每一個組成等效電路的元件都可以有一個相對應的意義，而且每一組 RC 等效電路都能在 $z'-z''$ 圖上畫出一完美半圓，所以在 $z'-z''$ 圖上的非完美半圓往往都是由數個完美半圓組合而成的結果。

根據文獻^[27,41] 上的討論， $z'-z''$ 圖上高頻部份(>10kHz)的半圓主

要是由晶格的電阻貢獻而來的，中間頻率部分(1k~100kHz)是由晶界電阻為主要貢獻量，低頻部分(<10kHz)是由電極介面(electrode interface)的電阻或是一些材料內部的孔洞缺陷等等的貢獻而出現，但不同材料其響應頻率會有差別，而且注意中間頻率範圍很廣，因此不可依此頻率範圍來作為判斷的唯一依據。特別注意的是 $z'-z''$ 圖上未出現的半圓並不代表該材料沒有屬於其相對應部分的電阻貢獻，要能清楚在 $z'-z''$ 圖上顯示出明顯的半圓與其貢獻程度有關，換句話說若是 $z'-z''$ 圖上沒有出現屬於晶界部分的相對應半圓並不代表其等效電路就不會出現屬於晶界部分的等效元件，而是由晶界所貢獻的量並未能達到可以在圖形上明顯區隔出晶粒與晶界的半圓。

Fig.4-6(a)為此 mullite 試片的相對應等效電路其個別的元件所畫出的電阻對溫度圖(R-T 圖)與 Fig.4-6(b)電容對溫度圖(C-T 圖)，Fig.4-6(c)為固定頻率 1MHz 所量測之電容值，溫度為 300°C~1300°C。由於 Fig.4-6(c)的量測頻率為高頻範圍，所以其所量測出的電容值必定以 grain 為主要貢獻，比較 Fig.4-6(c)圖中的 C-T 曲線與 Fig.4-6(b)可以發現有一條曲線其趨勢是相同的，由此可以推論出該相對應的等效電路元件為 mullite grain。

分辨出 grain 後，可以更進一步的來探討該如何分辨出 grain boundary 與 electrode 的相對應等效電路元件，首先從 Fig.4-6(a)可以

發現 R3 曲線其電阻值隨溫度變化不劇烈，其電容值亦是如此，故可判定與其相對應的等效元件為 electrode。因為 electrode 的影響主要是在於白金與試片的接觸介面由於白金本身為良導體故由該介面所導致的電阻應為最低，又該層電極為均勻塗佈所以其電容值也變動較少。因此便可以確定另一條 R2 曲線的相對應等效電路為 grain boundary。從 Fig.4-6(a)還可以觀察到 grain boundary 的電阻值在高溫時(約 900°C)grain 會有交叉點，也就是在高溫時 grain 的電阻值會低於 grain boundary，也就是說能允許更多的載子經由 grain 做傳導。

對於複合材料必需採用更多組 RC 等效電路的串聯模型才能解釋比單一組成材料更為複雜的離子導電模式，因此採用了 4RC 等效電路模型來對本實驗之測量值做非線性回歸，其結果如 Fig.4-7 表示 MZY10 的 R-T 圖、C-T 圖及固定在 1MHz 下的 C-T 圖。

比較 Fig.4-7(b)與 Fig.4-7(c)，清楚的發現有三組 C-T 曲線趨勢皆與 Fig.4-7(c)相近，由於此為氧化鋯與莫來石的陶瓷複合材料，所以在高頻區所表現出的 grain 貢獻必定含有 zirconia 與 mullite。因為 zirconia 的氧導率高於 mullite，因此其離子導電率很明顯的是 zirconia 高於 mullite，因此 C1 的相對應等效電路就是 mullite grain，C2 的為 zirconia grain。而在 Fig.4-7(b)中表現的最為平緩的 C-T 曲線，可以斷定為 electrode/Interface 的 C-T 曲線，因為 electrode 與試片本身造成

的電阻對於溫度而言並不會像 grain 一樣有很大的改變，於是乎，剩下的最後一條曲線就是屬於 Grain Boundary 的貢獻了。從以上的方法，可以判斷出剩下的所有試片的各個相對應等效電路的代表意義。

4-4.3 各等效電路元件與試片組成關係討論

在先前確定了各組等效電路元件所相對應的意義，這裡將討論每一個等效電路元件與試片組成的關係。如Fig.4-8 所示，此為 400°C 下 MZY10~MZY80 的R-ZrO₂ vol%圖與 500°C 下的R- ZrO₂ vol%圖。觀察 R- ZrO₂ vol%圖，在 zirconia 含量越多的時候對應於 mullite grain 電阻值的 R1 也隨著下降，從 SEM 的觀察中發現到當 zirconia 含量越多時其氧化鋯晶粒通常占據在 mullite 與 mullite 的晶界上或是三叉口的位置，因此限制了 mullite 晶粒的成長使其晶粒變的較小，又從 mullite 等效電路的分析結果中在 400°C 時晶粒的電阻值遠較晶界為高，因此晶粒變小的 mullite 相對的其 grain boundary 就變多進而降低了整體試片的電阻值，而且在 zirconia 含量越高的試片中，zirconia 晶粒對 mullite 晶粒成長的形狀大小限制就越多，因此這些因受到 zirconia 晶粒影響而變得較小或是改變形狀的 mullite 晶粒拉低了整體 mullite 對於試片的電阻貢獻量。對於 zirconia 的含量不同影響 mullite 晶粒大小的事實在 Imose 等人的研究中也有此一現象^[33]。

對於代表 zirconia grain 電阻值的 R_2 也跟著往下降，從文獻^[42]上發表的結果證實 zirconia 的離子導電度與晶粒大小相關，當晶粒越大時其離子導電率越高，也就是 zirconia 的電阻值越來越小。另外在 1982 年，Burggraaf^[43] 等人就曾發表因為氧空孔濃度於 space charge layer 下降而導致晶界附近的氧空孔濃度不足使得晶界的離子導電率比晶粒要小約 2 order 左右。在 Xin Guo^[44] 發表的論文中也提及了 grain boundary space charge 對 zirconia 的影響。加上文獻中^[27] 提到 3Y-ZrO₂ 的標準 $z' - z''$ 圖 (300°C) 其相對應於 grain 的半圓較相對應於 grain boundary 的半圓要小，此意味著晶粒的電阻值較晶界來的小，因此可以清楚知道當 zirconia 晶粒越大時其離子導電率就越高相對的電阻值就越低，配合 SEM 的觀察後發現當 zirconia 含量越多時其晶粒尺寸就越大，因此得以合理的解釋為何 R_2 值也會隨 zirconia 含量增多而降低。

Fig.4-9 是 400°C 與 500°C 下，相對應於 zirconia grain 等效電路的電阻對整體試片電阻的比值 ($R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$) 對不同 zirconia 含量試片的分佈圖，可以發現 zirconia grain 的貢獻量在 MZY30 之後的試片皆維持在約 30% 的貢獻度，其原因很有可能是 MZY30 的試片發生了 percolation 現象，換句話說，在 MZY30 的試片中離子流的可能路徑以經過 zirconia grain 為主，由於從 SEM 的觀察也證實在 MZY30 的試片中已有部份的 zirconia 皆已相連，因此形成了一個快速的離子流通道，高於 MZY30

的試片其電阻值貢獻量有些微下降其原因應為zirconia含量增多造成zirconia grain粗化導致電阻值下降，因此推測臨界體積分率的範圍應介於zirconia體積分率 30vol%~40 vol%。

4-4.4 活化能(Q)討論

利用先前在第 2 章所提到過的 **Arrhenius** 方程式，可以透過計算 **Arrhenius** 圖上的斜率來求得該材料的離子導電活化能。這裡特別注意的地方是電阻值的校正，一般經由 $\ln z' - z''$ 圖做非線性回歸所求出的電阻值是體積電阻，體積電阻與材料本身特性和形狀因子有關係，為了能更精確的表示出該活化能只與材料本質有關係必須對形狀因子做出校正。利用公式

$$R_v = \rho_v \times \frac{t}{A} \quad (4-5)$$

其中 R_v ：體電阻， ρ_v ：體電阻率， t ：試片厚度， A ：試片表面積。將求出的電阻值乘上 A/t 以抵消形狀因子對材料電阻特性的影響。在這邊特別挑出 mullite、MZY10、MZY20、MZY30、MZY40 這 5 組試片來進行更深一層的探討。

首先如 Fig.4-10 所示為該 5 組試片的 **Arrhenius** 圖，可以發現其斜率在 zirconia 組成越多時越大，因為純 zirconia 的活化能值(1.05eV)是高於純 mullite(0.63eV)的。在 MZY10 與 MZY20 可以看出其斜率有

轉折出現，為了更清楚的確定，下面將分別對 MZY10、MZY20、MZY30、MZY40 的 **Arrhenius** 圖作更深入的探討。

如Fig.4-11~Fig.4-12 所示，MZY10 與MZY20 皆存在著一個轉折溫度約為 700°C 左右。Fig.4-11(b)&(c)是MZY10 其相對應等效電路所求出相對應於mullite grain與zirconia grain的**Arrhenius**圖，可以發現也一樣有轉折溫度出現在約 700°C，根據文獻^[45,46]其原因為在超過轉換溫度時的擴散為本質擴散，而在低於轉換溫度時的擴散為雜質擴散或是因摻入相而造成的缺陷擴散。

將 Fig.4-11(b)&(c)與 Fig.4-11(a)做比較可清楚發現在溫度於 700°C 以上時其活化能值介於 mullite grain 與 grain boundary 或 zirconia grain 與 grain boundary 之間，由於該試片為 mullite 含量 90%，所以在考慮到成份含量之後可以確定該試片的高溫活化能值應該介於 mullite grain 與 grain boundary 之間較為合理，但其活化能值較靠近於 mullite grain；相對來說，低於 700°C 下的活化能值，一樣必須考慮到成份比例所造成的貢獻量問題，因此該活化能值亦是介於 mullite grain 與 grain boundary 之間。從以上的推斷得知，MZY10 的試片不論在高溫低溫其載子都是以 mullite grain 與 grain boundary 為主要傳導的路徑。

相同的方法分析 Fig.4-12 發現低溫時活化能值需介於 mullite

grain 與 zirconia grain 之間；高溫時活化能值則非常難分辨是否介於 mullite grain 與 grain boundary 之間或是介於 zirconia grain 與 grain boundary 之間，其可能解釋為 MZY20 的 zirconia grain 孤立性較 MZY10 的要低，因此離子移動的路徑較容易沿著 zirconia grain 來走，換句話說高溫時 MZY20 試片的離子移動時經過 zirconia grain 的比例不會比經過 mullite grain 的要低，若與 MZY10 來比較則代表著有更多的離子選擇經由 zirconia grain 來移動。而低溫時 MZY20 介於 mullite grain 與 zirconia grain 之間的原因也是因為 MZY20 的 zirconia grain 其孤立性較差，且量較 MZY10 多，因此在低溫下時取代了 grain boundary 成為較容易的移動路徑。

接下來分析 Fig.4-13，清楚發現在 400°C~700°C 溫度範圍之間，MZY30 的活化能值接近於 zirconia grain 的活化能值，也就是說該試片的離子幾乎都經由 zirconia grain 來做主要傳導，此結果與先前推測 MZY30 為臨界體積分率試片相符合。

分析 Fig.4-14，一樣可以發現和 MZY30 相同的結果其整體試片的活化能值也接近於 zirconia grain 的活化能值相近，如此結果與先前推測 MZY30 以後離子移動以 zirconia grain 為主相符合。

Table VI 為 MZY10~MZY40 試片其整體活化能值與其各相對應等效電路活化能值列表，從此表之排列可以更容易得知整體試片之活化

能值介於何者之間。

Table VII 為利用活化能值的討論所推論出各試片中可能的離子主要移動路徑表。

4-5 Nernst-Einstein 方程式計算的結果

假設 zirconia 中所有的 Yttrium 都會取代 Zr 原子而形成氧空孔，並假設氧離子為 zirconia 與 mullite 的載子。Fig.4-15 為利用上述假設與文獻^[47,48]中測出的 D 值所計算出的 σT 值和本實驗利用 DC 與 AC Impedance 量測出的 σT 值的比較圖，從 Fig.4-15(a) 圖中實驗值與計算值有明顯的差距存在，其實驗值皆大於計算值，由此可知道 mullite 並不符合我們先前的假設，其原因可能是對 mullite 來說可移動的載子不僅只有氧離子，很有可能還存在別的具有移動力的離子在幫助傳導，而文獻^[21]上對於 mullite 中可移動離子的種類也尚未能完整確定。

Fig.4-15(b) 圖中看到在 zirconia 部分低溫部分較為符合，高溫部分的誤差也許是來自於 DC 儀器本身的限制，因此我們可以得知 zirconia 符合我們的假設，也就是其主要傳導的載子為氧離子。

第 5 章 結論

1. zirconia 的含量對 mullite/zirconia 複合材料的電性有極大的影響，zirconia 含量超過 40vol.% 以上時，在試片內部會形成一快速擴散路徑，此路徑對於離子在試片內的移動有相當大的幫助。

2. 從 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 對 zirconia 含量圖中，可以推測出 mullite/zirconia 複合材料的臨界體積分率應介於 zirconia 含量在 30vol.%~40vol.% 之間。

3. mullite/zirconia 複合材料隨著 zirconia 含量的提升，其離子主要移動路徑，由 zirconia grain 取代了 grain boundary，當 zirconia 含量超過了 30vol.% 以後，則大部份離子皆經由 zirconia grain 作傳導。

4. 從 Nernst-Einstein 方程式的計算值與本實驗的實驗值做比較後，可以推測出對 zirconia 而言其可移動離子為氧離子，而對 mullite 而言，很明顯的除了氧離子外還有其他的可移動離子幫忙做傳導。

REFERENCE

- [1]. N.Claussen and J.Jahn, "Mechanical Properties of Sintered in Situ-Reacted Mullite-Zirconia Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **63** [3-4] 228-29 (1980).
- [2]. P.F.Becher, C.H.Hsueh, P. Angelini, and T.N. Tieg, "Toughening Behavior in Whisker-Reinforced Ceramic Matrix Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** [12] 1050-61 (1988).
- [3]. R. Ruh, K. S. Mazdiyasi, and M. G. Mendiratta, "Mechanical and Microstructural Characterization of Mullite and Mullite-SiC-Whisker and ZrO₂-Toughened-Mullite-SiC-Whisker Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** [6] 503-12 (1988).
- [4]. Prochazka, S. Wallace, J.S., and Claussen, "Microstructure of sintered mullite-zirconia composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **66** 125-27 (1983).
- [5]. S.M. Lee, *International encyclopedia of composites*, 267-78. VCH Publishers, New York, 1990.
- [6]. 傅承祖, 第24章, 2nd.; 中華民國粉末冶金學會, 臺灣, 1999.
- [7]. C.C. Lin, A. Zangvil, and R. Ruh, "Modes of Oxidation in SiC-Reinforced Mullite/ZrO₂ Based Composites: Oxidation vs. Depth Behavior," *Acta Mater.*, **47** [6] 1977-86 (1999).
- [8]. C.C. Lin, A. Zangvil, and R. Ruh, "Microscopic Mechanisms of Oxidation in SiC-Whisker-Reinforced Mullite/ZrO₂ Matrix Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **82** [10] 2833-40 (1999).
- [9]. C.C. Lin, A. Zangvil, and R. Ruh, "Phase Evolution in silicon Carbide-Whisker-Reinforced Mullite/Zirconia Composite during Long-Term Oxidation at 1000 °C to 1350 °C," *J.Am.Ceram.Soc.*, **83** [7] 1797-803 (2000).
- [10]. Y.J. Lin and L.J. Chen, "Reaction Synthesis of Mullite-Silicon Carbide-Yttria-Stabilized Zirconia Composites," *J.Mater.Res.*, **14** [10] 3949-56 (1999).
- [11]. C.Y. Tsai, C.C. Lin, A.K. Li, and A. Zangvil, "Effect of Zirconia Content on the Oxidation Behavior of Silicon Carbide/Zirconia/Mullite Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** [9] 2413-20 (1998).
- [12]. J.Homemy, W.L. Vaughn, and M.K.Ferber, "Processing and Mechanical Properties of SiC-Whisker-Al₂O₃-Matrix Composites," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66** [2] 333-38 (1987).
- [13]. R.Lundberg, B.Nyberg, K. Willander, M. Persson, and R. Carlsson, "Processing of Whisker-Reinforced Ceramics," *Composites(Guilford,U.K.)*, **18** [2] 125-27 (1987).

- [14]. R.Porter, F.E. Lange, and A.H. Chokshi, "Processing and Creep Performance of SiC-Whisker-Reinforced Al₂O₃," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66** [2] 343-47 (1987).
- [15]. T.N.Tiegs and P.F.Becher, "Sintered-Al₂O₃-SiC-Whisker Composites," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66** [2] 339-42 (1987).
- [16]. M.D. Sacks, Hae-Weon Lee, and O.E. Rojas, "Suspension Processing of Al₂O₃/SiC Whisker Composites," *J.Am.Ceram.Soc.*, **71** [5] 370-79 (1988).
- [17]. M.V. Parish, R.R. Garcia, and H.K. Bowen, "Dispersions of Oxide Powders in Organic Liquids," *J.mater.Sci*, **20** 996-1008 (1985).
- [18]. M.E. Glicksman, *Diffusion in Solids*, 2nd Ed.; Wiley, New York, 2000.
- [19]. J.Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd Ed.; Oxford University Press, Oxford U.K., 1975.
- [20]. M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, McGraw Hill, New York, 1997.
- [21]. KAZUHIRO SYLVESTER GOTO, *Solid State Electrochemistry and its applications to sensors and electronic devices*, Elsevier Science, NEW YORK, 1988.
- [22]. Yoshihiro Hirata, Mitsunori Kawabata, and Yoshimi Ishihara, "Electrical properties of silica-alumina ceramics in nitrogen atmosphere," *J.Mater.Res*, **8** [5] 1116-21 (1991).
- [23]. Sotomitsu Ikeda, Osamu Sakurai, Keizo Uematsu, Nobuyasu Mizutani, and Masanori Kato, "Electrical conductivity of yttria-stabilized zirconia single crystals," *J.mater.Sci*, **20** 4593-600 (1985).
- [24]. M.Filal, C. Petot, M. Mokchah, C. Chateau, and J.L. Carpentier, "Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the "composite effect", " *Solid state Ionics*, **80** 27-35 (1995).
- [25]. M.I. Osendi and J.R. Jurado, *AC Impedance Complex Plane Studies on Alumina-Zirconia and Mullite-Zirconia Composites*, 239-48. Elsevier Applied Science, New York, 1989.
- [26]. Eliana N. S.Muccillo and M.kleitz, "Ionic Conductivity of Fully Stabilized ZrO₂:MgO and Blocking Effects," *J.Euro.Ceram.soc.*, **15** 51-55 (1995).
- [27]. J.Ross Macdonald, *Impedance spectroscopy*, 2nd Ed.; Wiley, New York, 2005.
- [28]. 邱國創, *電化學阻抗頻譜儀原理及在高寬頻陶瓷材料開發上的應用*, 工研院, 臺灣, 2003.
- [29]. Chiu Kuo-Chuang, "Impedance Spectroscopy modeling of 8mol% Y₂O₃-ZrO₂ solid solution Oxygen sensor,"
- [30]. M.kleitz and M.C.Steil, "Microstructure Blocking Effects Versus Effective Medium Theories in YSZ," *J.Am.Ceram.Soc.*, **17** 819-29 (1997).
- [31]. S.Somiya and Y. Hirata, "Mullite Powder Technology and Applications in Japan," *Ceramic Bulletin.*, **70** [10] 1624-32 (1991).
- [32]. W.D.Kingery, H.K.Bowen, and D.R.Vhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd

Ed.; John Wiley&Sons Inc., Singapore, 1975.

[33]. Masayuki Imose, Akihiro Ohta, Yoshihiko Takano, Masaru Yoshinaka, Ken Hirota, and Osamu Yamaguchi, "Low-temperature Sintering of Mullite/Yttria-Doped Zirconia Composites in the Mullite-Rich Region," *J.Am.Ceram.Soc.*, **81** [4] 1050-52 (1998).

[34]. H.Schneider, K.Okada, and J. Pask, *Mullite and Mullite Ceramics*, WILEY, New York,

[35]. A.R.West, D.C.Sinclair, and Naohiro Hirose, "Characterization of Electrical Material, Especially Ferroelectrics, by Impedance Spectroscopy," *Journal of Electroceramics*, **1** [1] 65-71 (1997).

[36]. 史美倫, *交流阻抗頻譜原理及應用*, 國防工業出版社, 中國北京, 2001.

[37]. Hiroshi.Yamamura, Noriaki Utsunomiya, Toshiyuki Mori, and Tooru Atake, "Electrical conductivity in the system ZrO_2 - Y_2O_3 - Sc_2O_3 ," *Solid state Ionics*, **107** 185-89 (1998).

[38]. J.M.Bae, H.Fox, J.A.Kilner, and B.C.H.Steele, *British Ceramic Proceedings Ceramic Oxygen Ion Conductors and their Technical Applications*, Institute of Materials, London, UK, 1996.

[39]. Turgut M.GUR, Ian D.RAISTRICK, and Robert A.HUGGINS, "AC ADMITTANCE MEASUREMENT ON STABILIZED ZIRCONIA WITH POROUS PLATINUM ELECTRODES," *Solid state Ionics*, **1** 251-71 (1980).

[40]. Wei Lai and Sossina M. Hailew, "Impedance Spectroscopy as a Tool for Chemical and Electrochemical Analysis of Mixed Conductors: A Case Study of Ceria," *J.Am.Ceram.Soc.*, **88** [11] 2979-97 (2005).

[41]. Evgenij Barsoukov and J.Ross Macdonald, *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, 2nd Ed.; John Wiley&Sons, New Jersey, 2005.

[42]. Xin Guo and Zaoli Zhang, "Grain size dependent grain boundary defect structure: case of doped zirconia," *Acta Mater.*, **51** 2539-47 (2003).

[43]. Verkerk MJ, Middelhuis BJ, and Burggraaf AJ, *Solid state Ionics*, **6** [159] (1982).

[44]. Xin Guo and Yong Ding, "Grain boundary space charge effect in zirconia experimental evidence " *Journal of Electrochemical Society*, **151** [1] j1-j7 (2004).

[45]. J.A.Kilner and C.D.Waters, "The effects of Dopant Cation-Oxygen Vacancy Complexes On The Anion Transport Properties Of Non-Stoichiometric Fluorite Oxides," *Solid state Ionics*, **6** 253-59 (1982).

[46]. Guang-Yao MENG and Robert A.HUGGINS, "THE OXYGEN ION CONDUCTIVITY OF MULLITE PREPARED USING A WET CHEMICAL PROCESS," *Solid state Ionics*, **11** 271-78 (1984).

- [47]. P.K.Davies and R.S.Roh, *chemistry of Electrionic Ceramic Materials* Gaithersburg MD'Technomic, Japan, 1990.
- [48]. Byung-kook kim, Soon Ja Park, and hiro-o Hamaguchi, "Raman Spectrometric Determination of the Oxygen Self-Diffusion Coefficients in Oxides," *J.Am.Ceram.Soc.*, **10** 2648-52 (1994).



論文附圖(表)

Table I 粉體性質

	平均粒徑 (μm)	比表面積 (m^2/g)	理論密度 (g/cm^3)	化學成份(wt%)					XRD 相
				$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Fe_2O_3	NaO_2	MgO_2	$\text{ZrO}_2/\text{Y}_2\text{O}_3$	
Mullite	0.2	24	3.19	2.56	0.03	0.03	0.01		Mullite
3Y-Zirconia	0.3	18	6.05					17.2	t-Z

3Y-Zirconia:含有 3mole% Y_2O_3 的部份安定氧化鋯

t-Z:tetragonal ZrO_2

Table II 粉末重量表

成份組成	理論密度	粉末總重量 (g)	3Y-Zirconia 重量(g)	Mullite 重量 (g)
Mullite	3.19	31.31	0	31.31
Mzy05	3.33	32.72	2.97	29.75
Mzy10	3.476	34.12	5.94	28.18
Mzy20	3.762	36.93	11.88	25.05
Mzy30	4.048	39.74	17.82	21.92
Mzy40	4.334	42.54	23.76	18.79
Mzy50	4.62	45.35	29.70	15-65
Mzy60	4.906	48.16	35.64	12.52
Mzy80	5.478	53.78	47.52	6.26
Zirconia	6.05	59.39	59.40	0

試片大小:底面積為 $\pi(2.5)^2\text{cm}^2$

厚度:0.5cm

Mullite理論密度: 3.19g/cm^3

Zirconia理論密度: 6.05 g/cm^3

Table III 粉末編號與成分及熱壓條件

Sample	成份組成(Vol%)	熱壓條件*	XRD相※	相對密度
Mullite	100% Mullite	1675°C/50min	M	97.8%
MZY05	5%3Y-TZP+95%M	1675°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.3%
MZY10	10%3Y-TZP+90%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.7%
MZY20	20%3Y-TZP+80%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.0%
MZY30	30%3Y-TZP+70%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.5%
MZY40	40%3Y-TZP+60%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.1%
MZY50	50%3Y-TZP+50%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.5%
MZY60	60%3Y-TZP+40%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	98.0%
MZY80	80%3Y-TZP+20%M	1600°C/45min	M+t-Z+m-Z	99.0%
MZY100	100%3Y-TZP	1600°C/45min	t-Z+m-Z	99.0%

*熱壓共同條件為在一大氣壓 Ar 氣氛下且壓力為 25MPa

※M:mullite ; t-Z:tetragonal-zirconia ; m-Z:monoclinic-zirconia



Table IV

晶粒大小與 mullite/zirconia 陶瓷複合材料之關係圖

成份	Mullite	Mzy05	Mzy10	Mzy20	Mzy30	Mzy40	Mzy50	Mzy60	Mzy80	Zirconia
Mullite grain size (μm)	$\sim 1.3\mu\text{m}$	$\sim 1.3\mu\text{m}$	$\sim 1.3\mu\text{m}$	$\sim 1\mu\text{m}$	$\sim 1\mu\text{m}$	$\sim 1\mu\text{m}$	$\sim 1\mu\text{m}$	$\sim 0.9\mu\text{m}$	$\sim 0.9\mu\text{m}$	
Zirconia grain size(μm)		$\sim 0.3\mu\text{m}$	$\sim 0.4\mu\text{m}$	$\sim 0.5\mu\text{m}$	$\sim 0.5\mu\text{m}$					

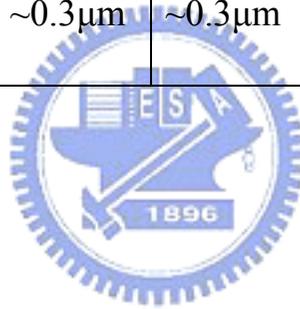


Table V

不同組成其溫度與電阻值列表

B \ A \ C	300	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300
Mullite			3.71E6	1.46E6	730978	405360	231998	150610	110243	84751	59203
MZY20	1.83E7	4.39E6	1.49E6	576473	264233	123351	55261	26229	16299	10202	6571
MZY80	155516	13736	1362								
zirconia	13605	966.2									

*A：溫度(°C)；B：電阻值(ohm)；C：成份。

Table VI

各組成試片活化能與其相對應等效電路之活化能列表

	成份						
	相對應 等效電路	Mullite	MZY05	MZY10	MZY20	MZY30	MZY40
低於轉換溫度 700°C	All	0.63(eV)	0.69(eV)	0.57(eV)	0.68(eV)	0.98(eV)	0.8(eV)
	Mullite grain	0.75(eV)	0.7(eV)	0.58(eV)	0.71(eV)	1.09(eV)	0.96(eV)
	Zirconia grain		0.77(eV)	0.56(eV)	0.65(eV)	0.99(eV)	0.82(eV)
	Grain boundary	0.51(eV)	0.32(eV)	0.53(eV)	0.43(eV)	0.72(eV)	0.63(eV)
高於轉換溫度 700°C	All	Mullite 無轉換 溫度。	MZY05 無轉換 溫度。	0.93(eV)	1.15(eV)	MZY30 無轉換 溫度。	MZY40 無轉換 溫度。
	Mullite grain			1.04(eV)	1.28(eV)		
	Zirconia grain			1.07(eV)	1.24(eV)		
	Grain boundary			0.81(eV)	1.03(eV)		

Table VII

Mullite/zirconia 陶瓷複合材料其離子移動路徑圖

組成 溫度	Mullite~MZY10	MZY20	MZY30~MZY40
低溫	Mullite grain / grain boundary	Mullite grain / zirconia grain	Zirconia grain
高溫	Mullite grain / grain boundary	Mullite grain/GB or zirconia grain/GB	Zirconia grain

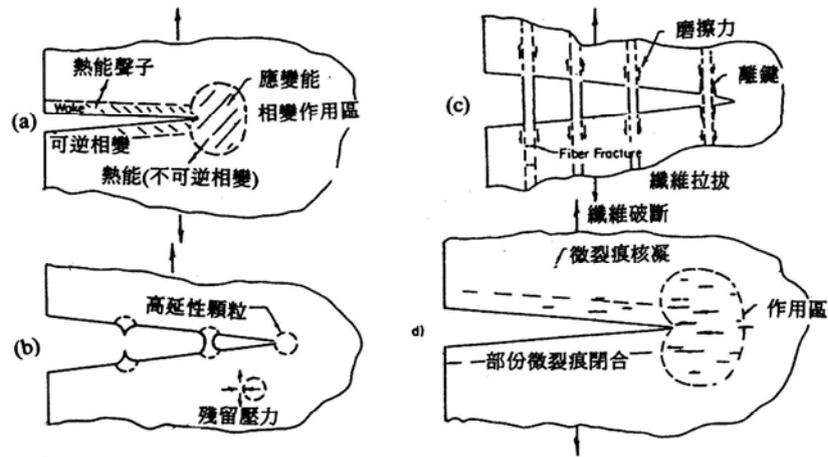


Fig. 1-1 材料韌化過程:(a)可逆或不可逆的相變態過程；(b)高韌性顆粒的延展性破壞；(c)纖維拉拔過程；(d)應力誘發式的微裂痕^[5,6]

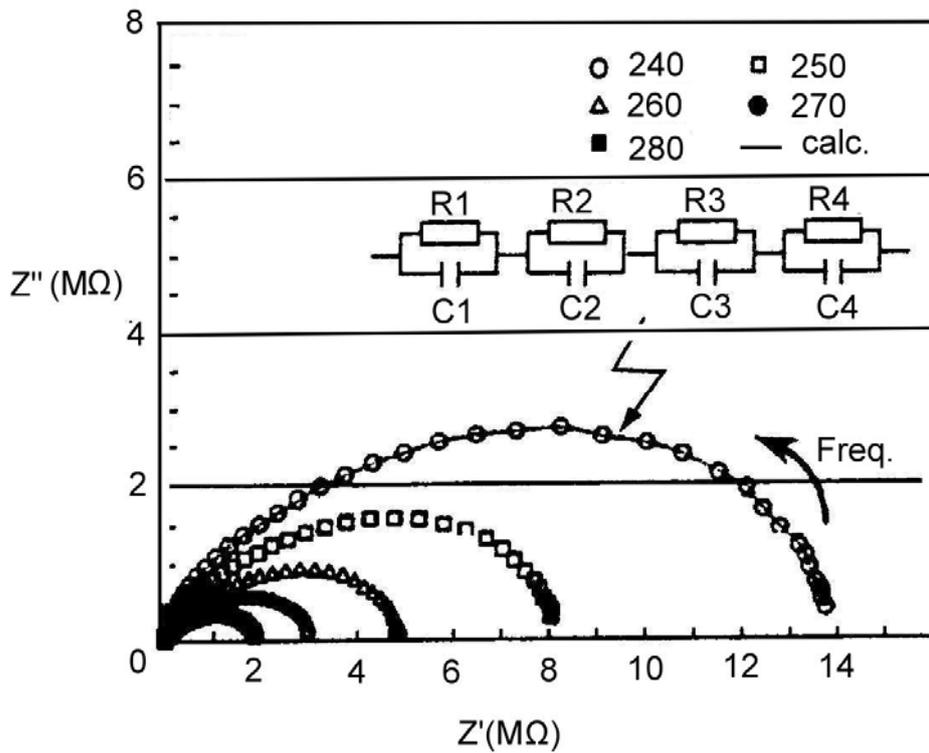


Fig. 2-1 Impedance of Cole-Cole's Plots and equivalent circuit [28]

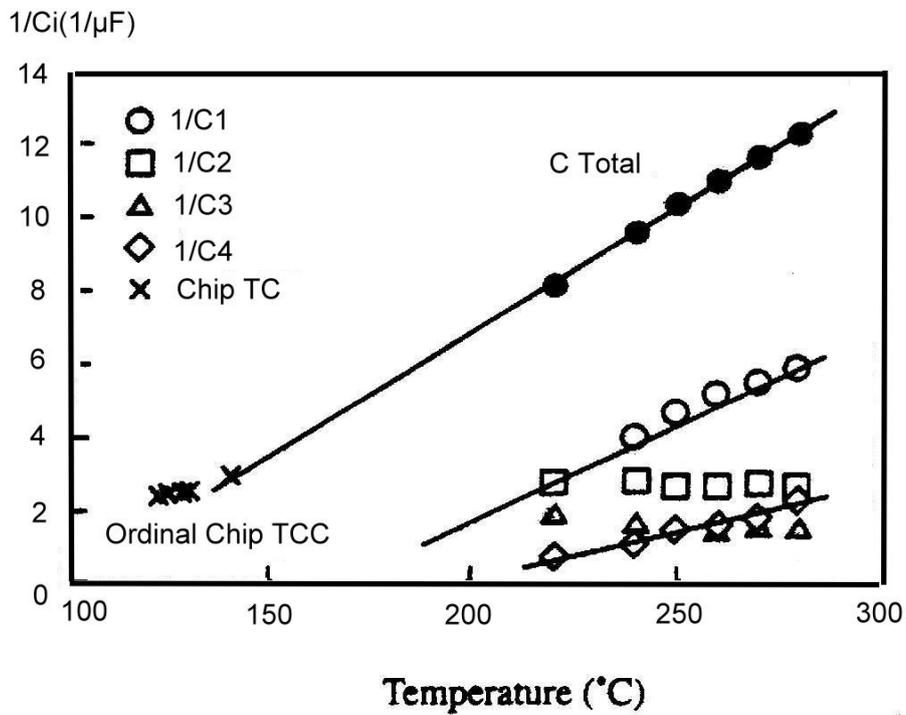


Fig. 2-2 Reciprocal Capacitance VS. Temperature [28]

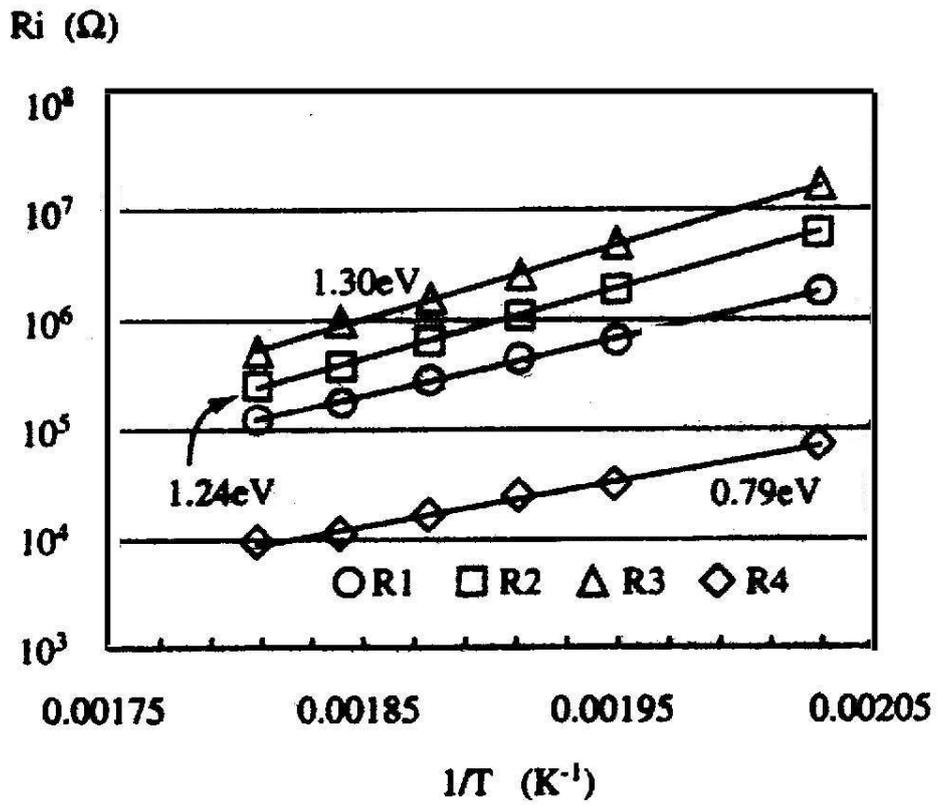


Fig. 2-3 Resistance VS. Inverse Absolute Temperature ^[28]



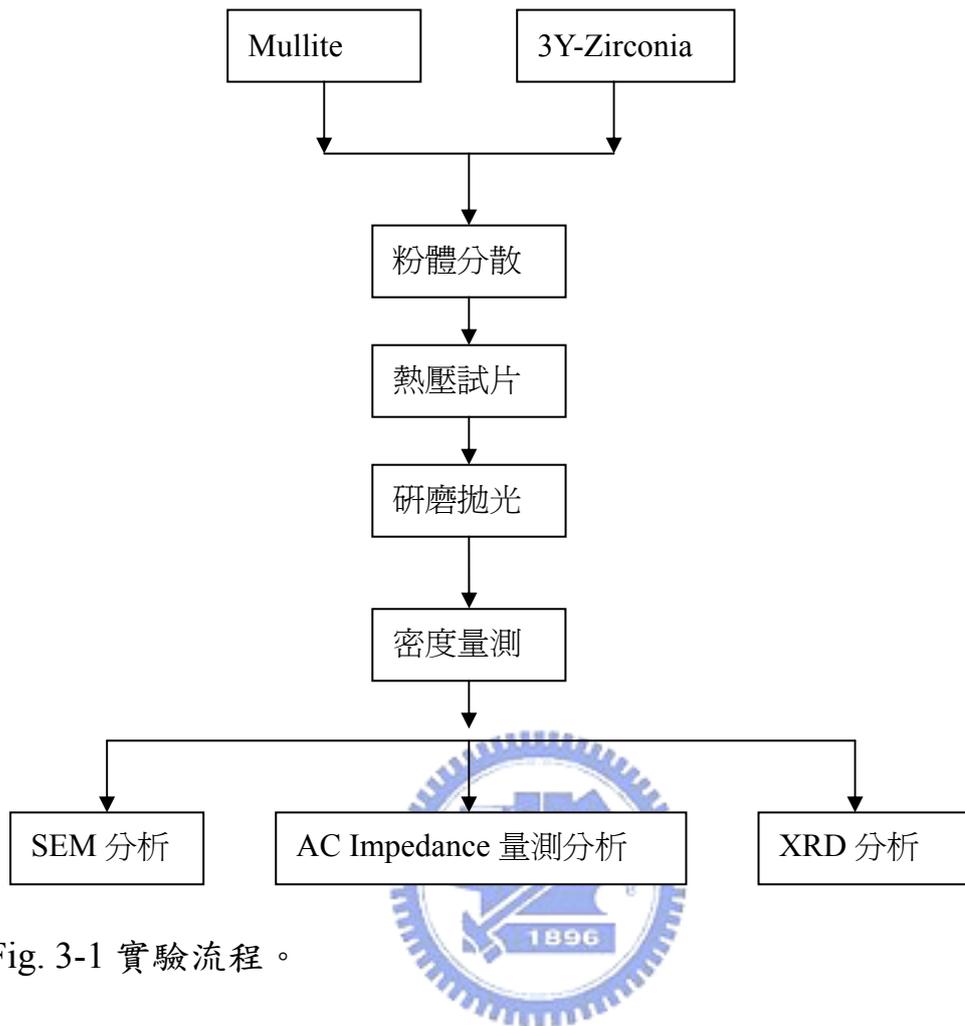


Fig. 3-1 實驗流程。

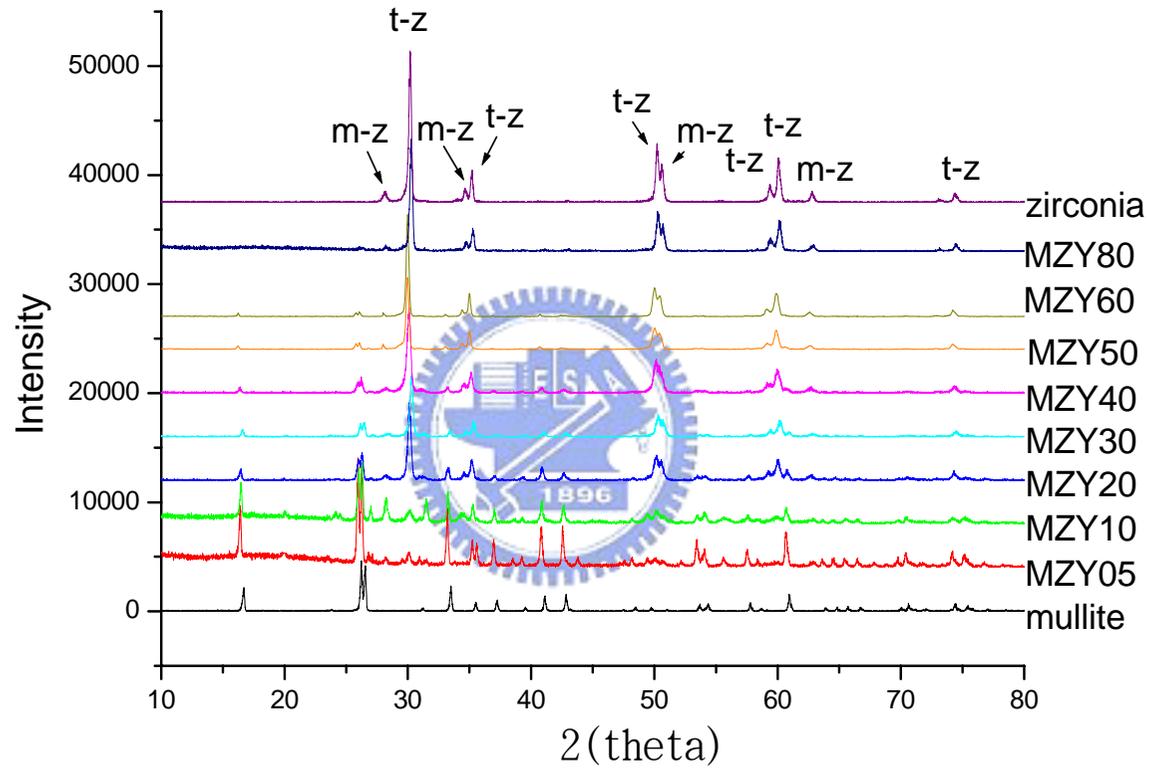
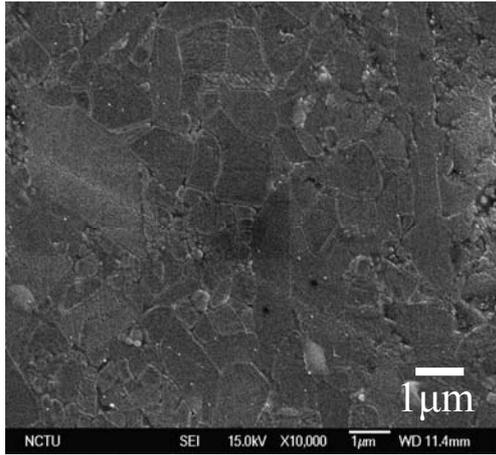
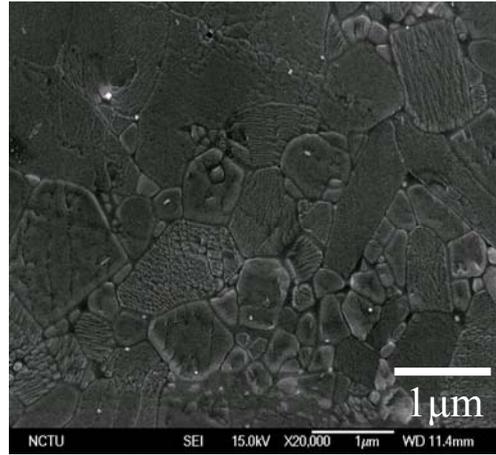


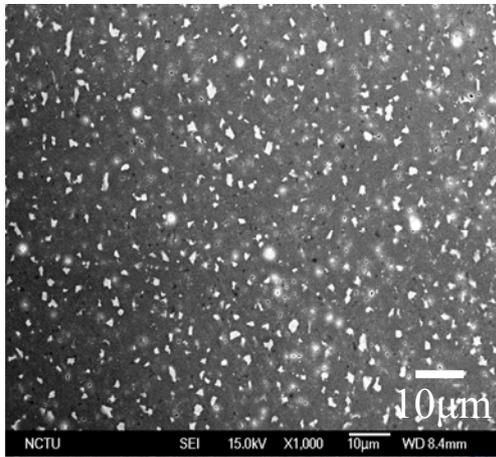
Fig.4-1 各試片 XRD 繞射圖



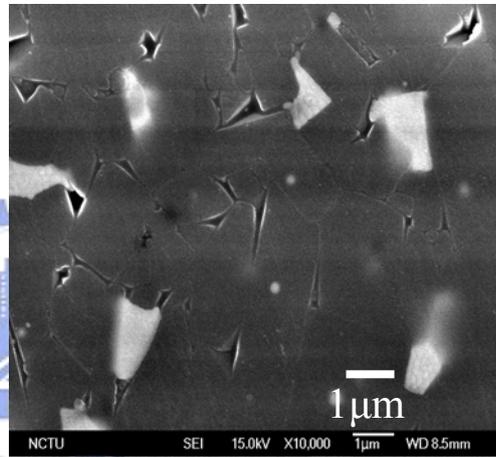
(a) mullite 之 SEM 圖。



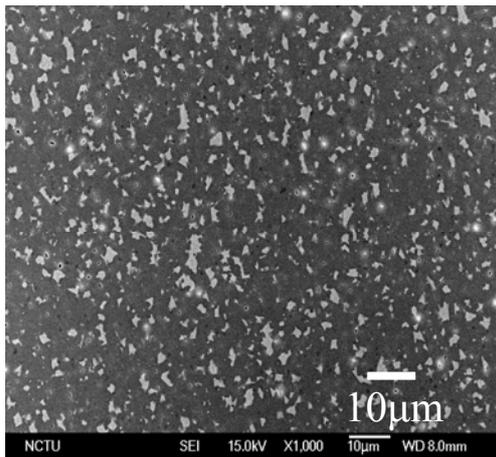
(b) mullite 之 SEM 圖。



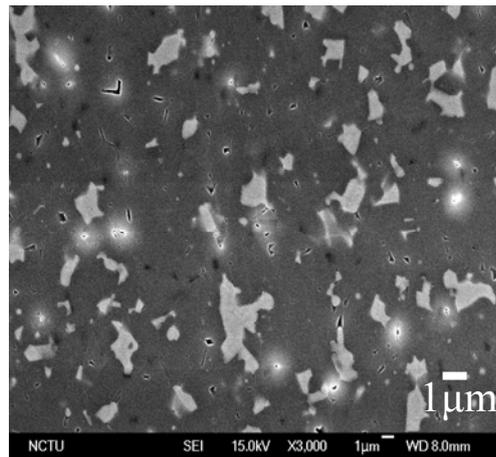
(c) MZY05 之 SEM 圖。



(d) MZY05 之 SEM 圖。

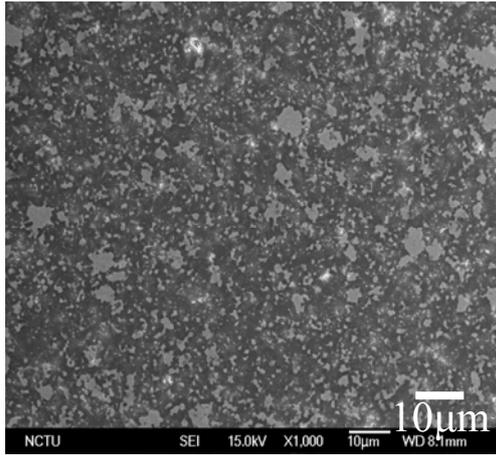


(e) MZY10 之 SEM 圖。

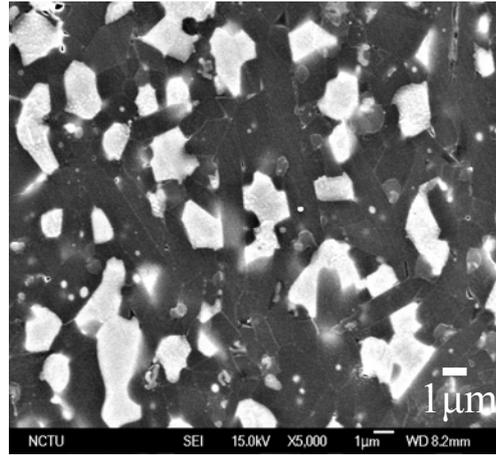


(f) MZY10 之 SEM 圖。

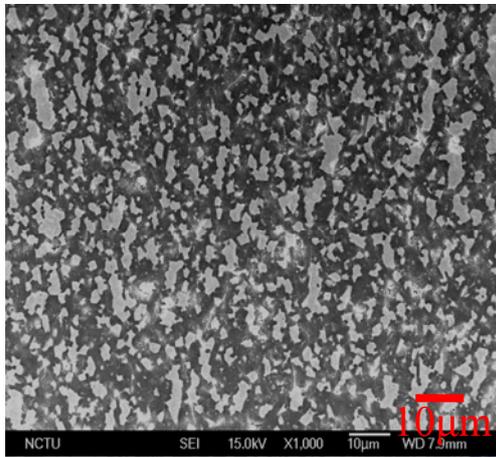
Fig. 4-2 各組成試片之 SEM 觀察圖。



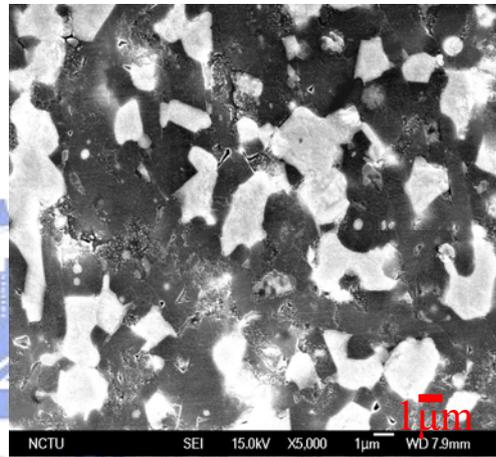
(g)MZY20 之 SEM 圖。



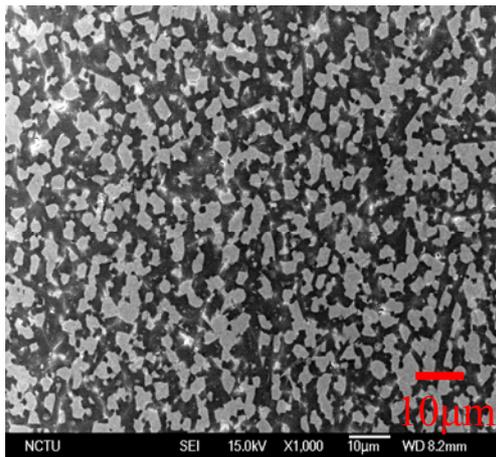
(h)MZY20 之 SEM 圖。



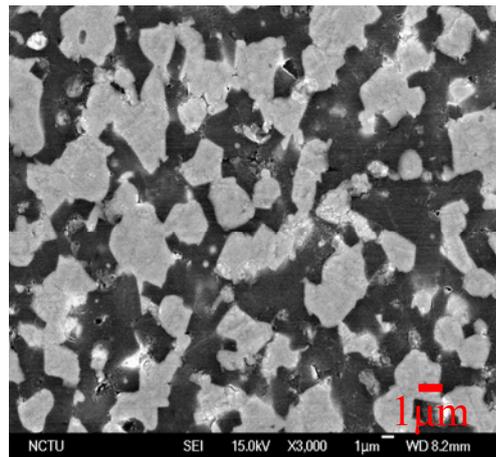
(i)MZY30 之 SEM 圖。



(j)MZY30 之 SEM 圖。

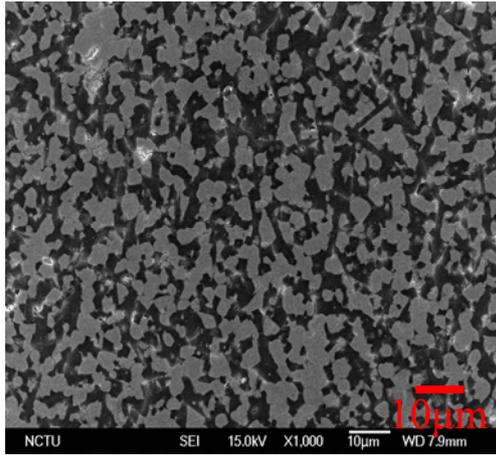


(k)MZY40 之 SEM 圖。

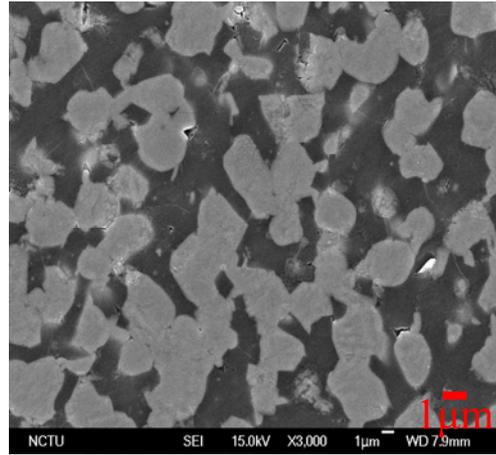


(l)MZY40 之 SEM 圖。

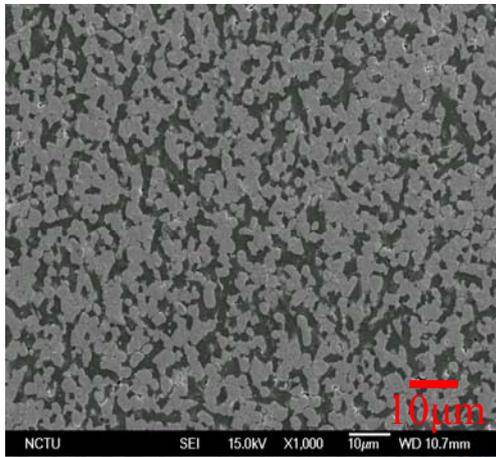
Fig. 4-2 續



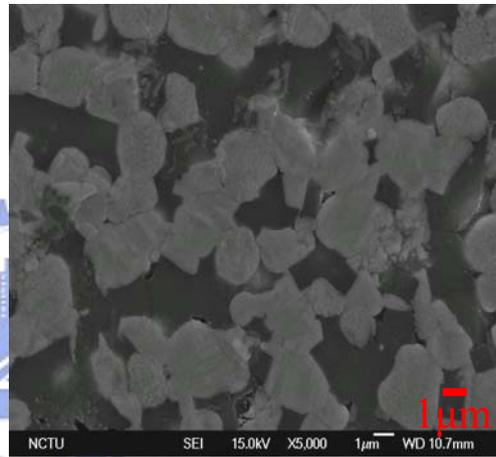
(m)MZY50 之 SEM 圖。



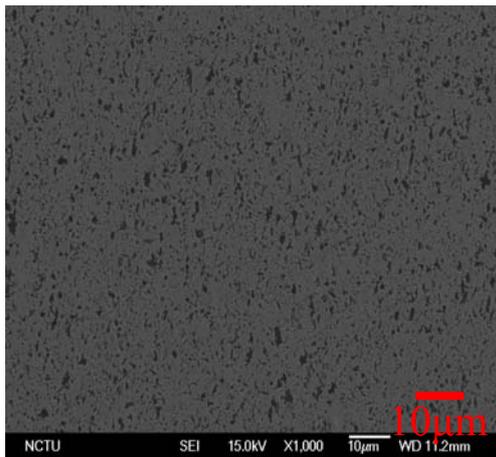
(n)MZY50 之 SEM 圖。



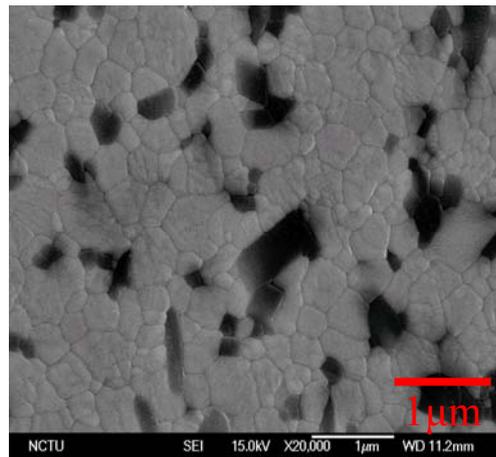
(o)MZY60 之 SEM 圖。



(p)MZY60 之 SEM 圖。

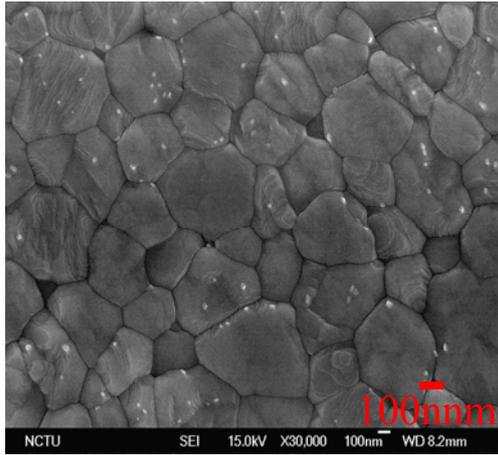


(q)MZY80 之 SEM 圖。

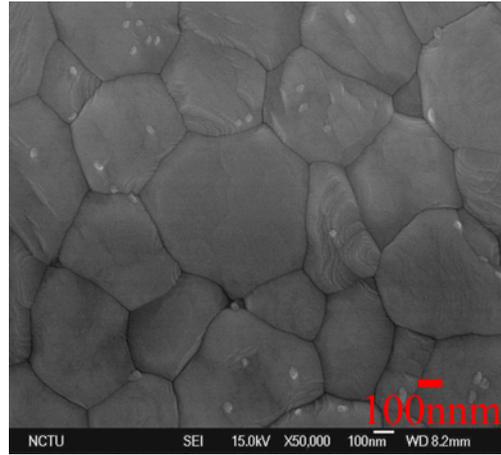


(r)MZY80 之 SEM 圖。

Fig.4-2 續



(s)zirconia 之 SEM 圖。



(t)zirconia 之 SEM 圖。

Fig.4-2



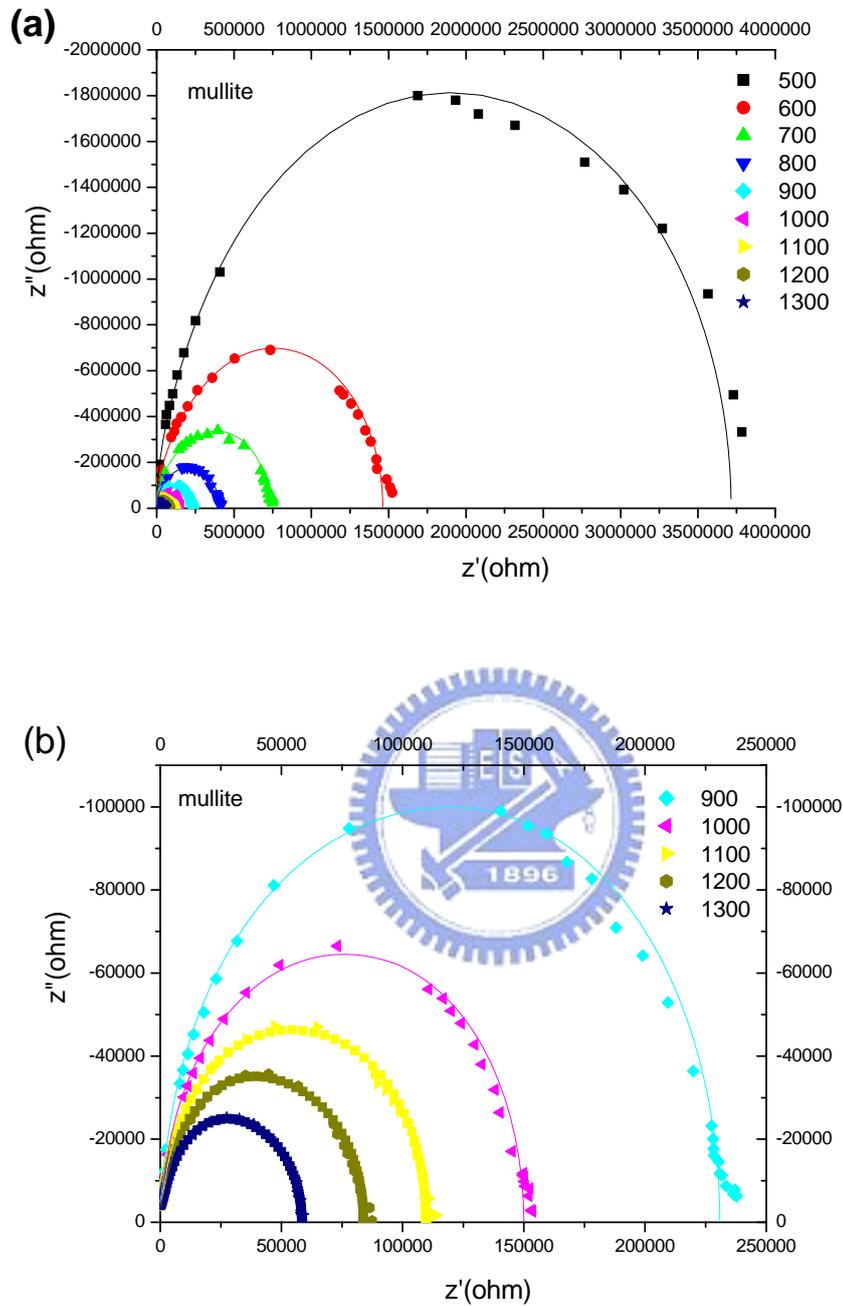


Fig.4-3 (a)mullite 500°C~1300°C 之 z' - z'' 圖；(b)mullite 900°C~1300°C

之 z' - z'' 圖。實線部份為非線性回歸曲線。

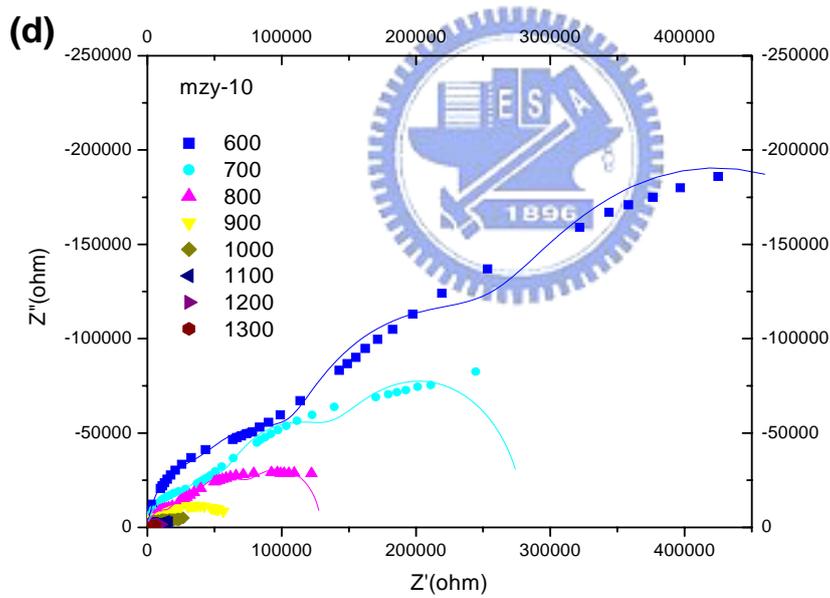
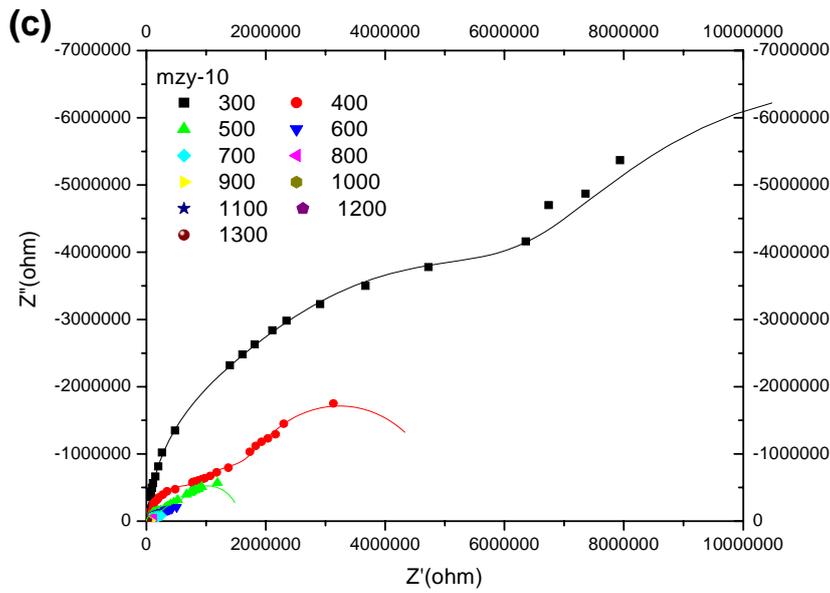


Fig.4-3 續 (c)mzy10 300°C~1300°C 之 $z' - z''$ 圖 ; (d)mzy10

600°C~1300°C 之 $z' - z''$ 圖。實線部份為非線性回歸曲線。

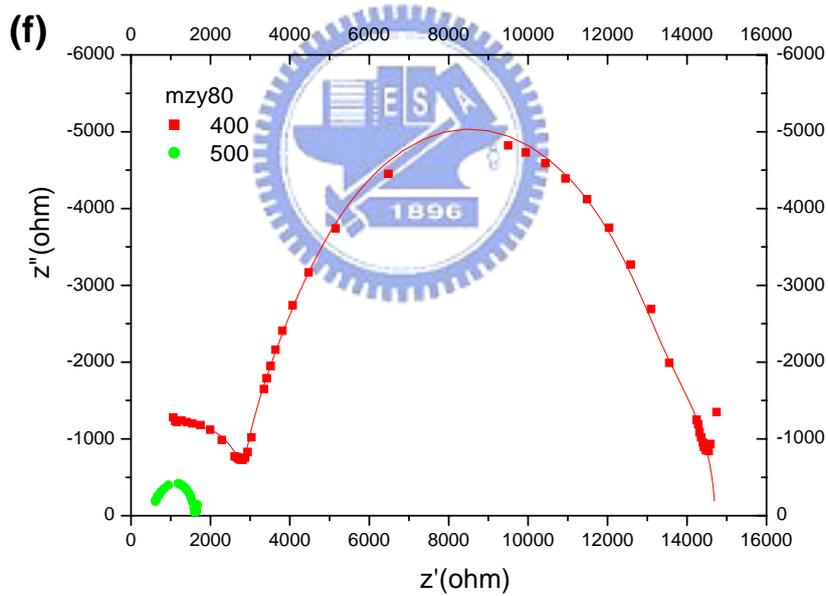
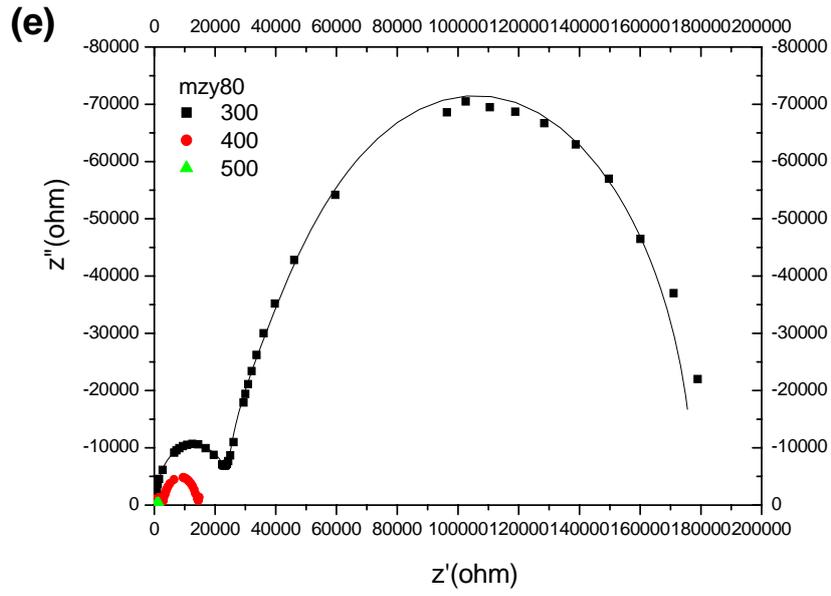


Fig.4-3 續 (e)mzy80 300°C~500°C 之 $z' - z''$ 圖；(f)mzy80 400°C~500°C

之 $z' - z''$ 圖。實線部份為非線性回歸曲線。

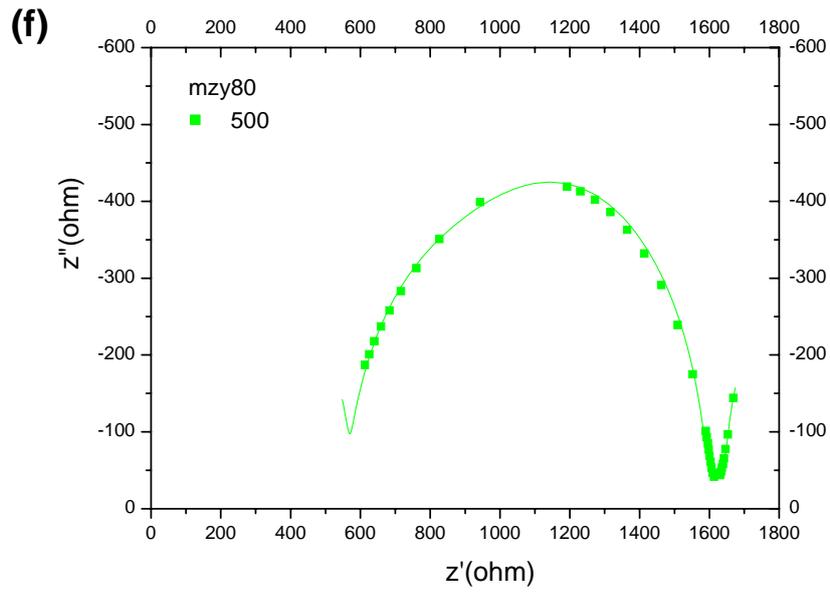


Fig.4-3 續 (f)mzy80 500°C 之 z' - z'' 圖。

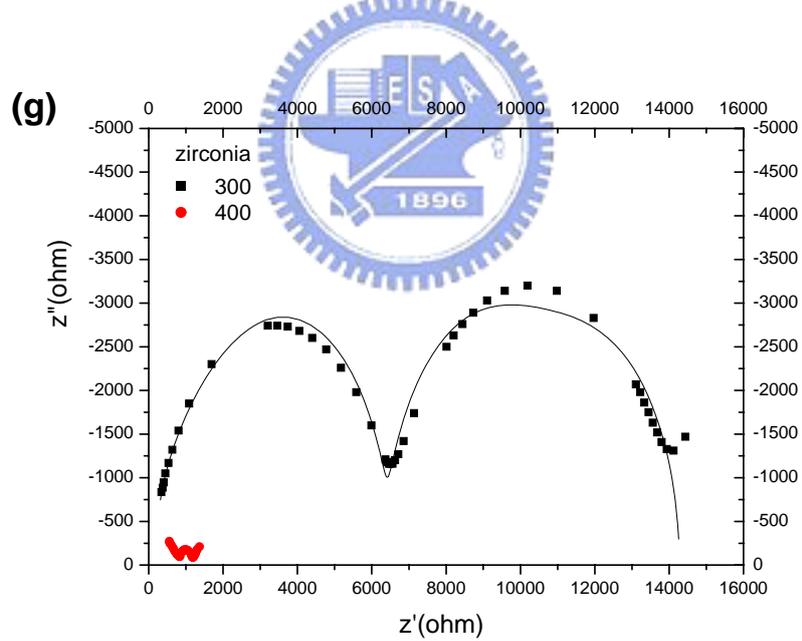


Fig.4-3 續 (g)zirconia 300°C~400°C 之 z' - z'' 圖。實線部份為非線性回歸曲線。

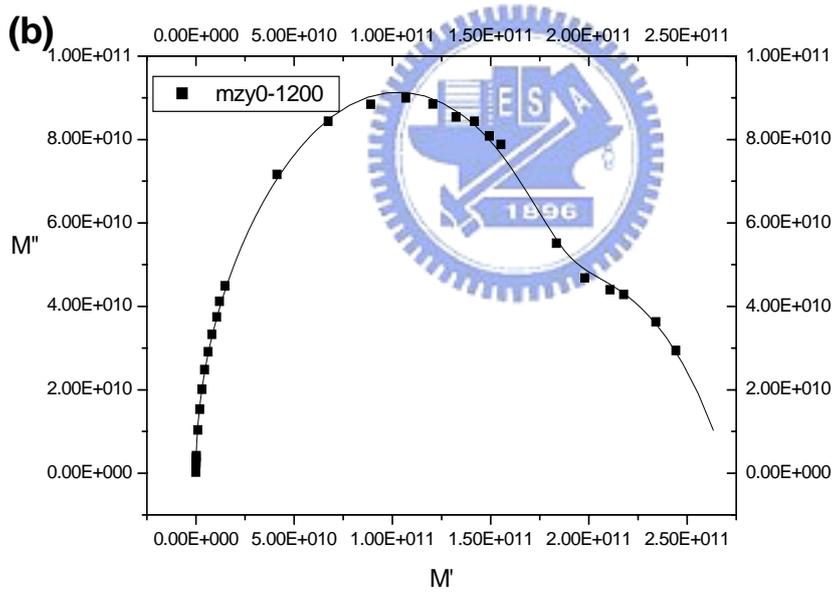
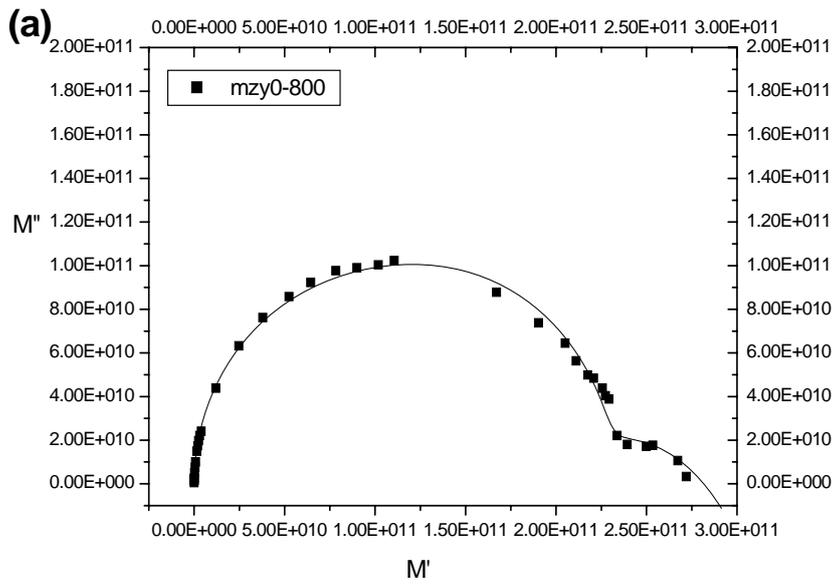


Fig.4-4 (a)mullite 800°C 之 M' - M'' 圖；(b)mullite 1200°C 之 M' - M'' 圖。

實線部份為非線性回歸曲線。

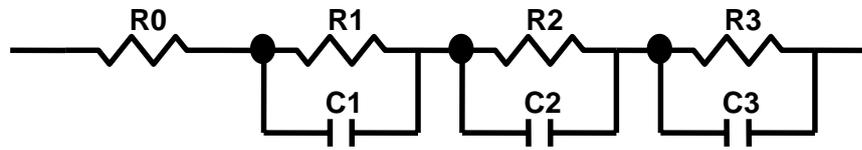


Fig.4-5(a) mullite、zirconia 之等效電路圖(R0：接觸電阻；R1：電阻 of 晶粒；C1：電容 of 晶粒；R2：電阻 of 晶界；C2：電容 of 晶界；R3：電阻 of 電極；C3：電容 of 電極)

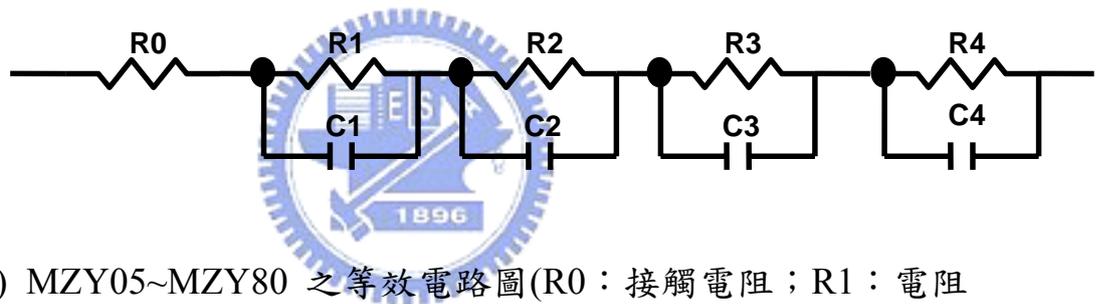


Fig.4-5(b) MZY05~MZY80 之等效電路圖(R0：接觸電阻；R1：電阻 of mullite grain；C1：電容 of mullite grain；R2：電阻 of zirconia grain；C2：電容 of zirconia grain；R3：電阻 of grain boundary；C3：電容 of grain boundary；R4：電阻 of electrode；C4：電容 of electrode)

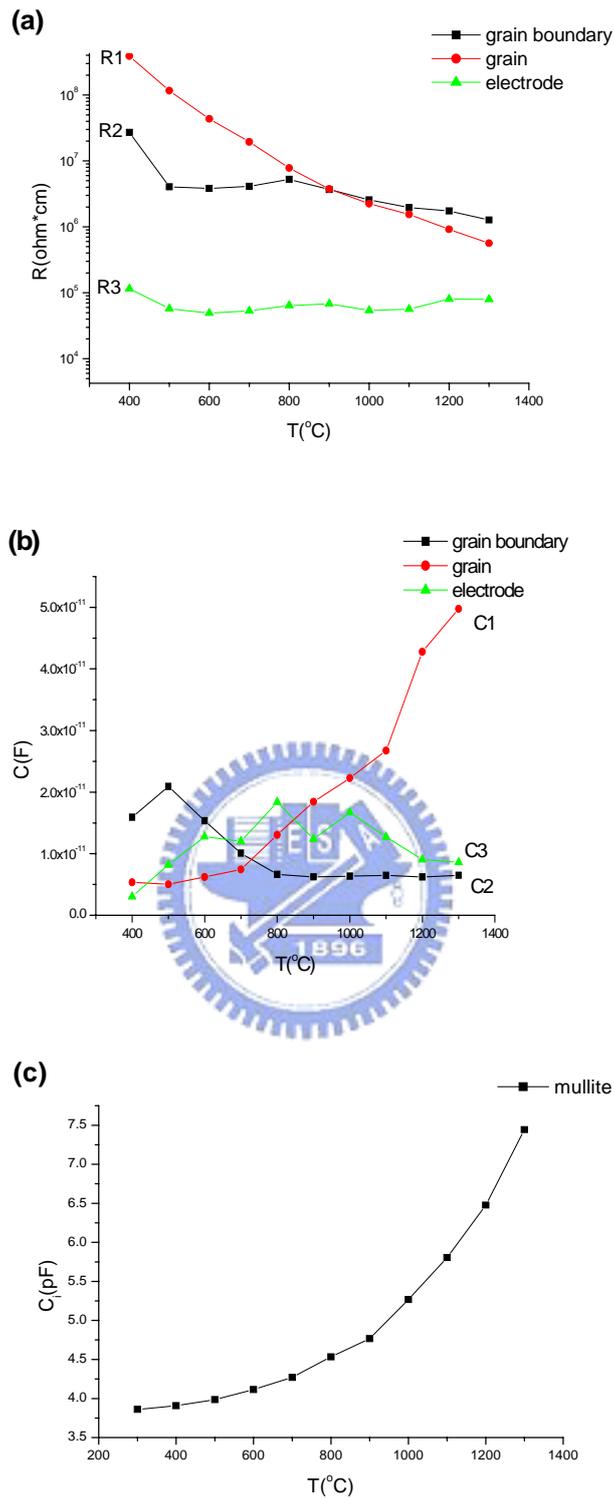


Fig.4-6 (a)mullite 的各相對應等效電路 R-T 圖；(b)mullite 的各相對應等效電路 C-T 圖；(c)mullite 的 C-T 圖在固定頻率於 1MHz，溫度為 300°C~1300°C。

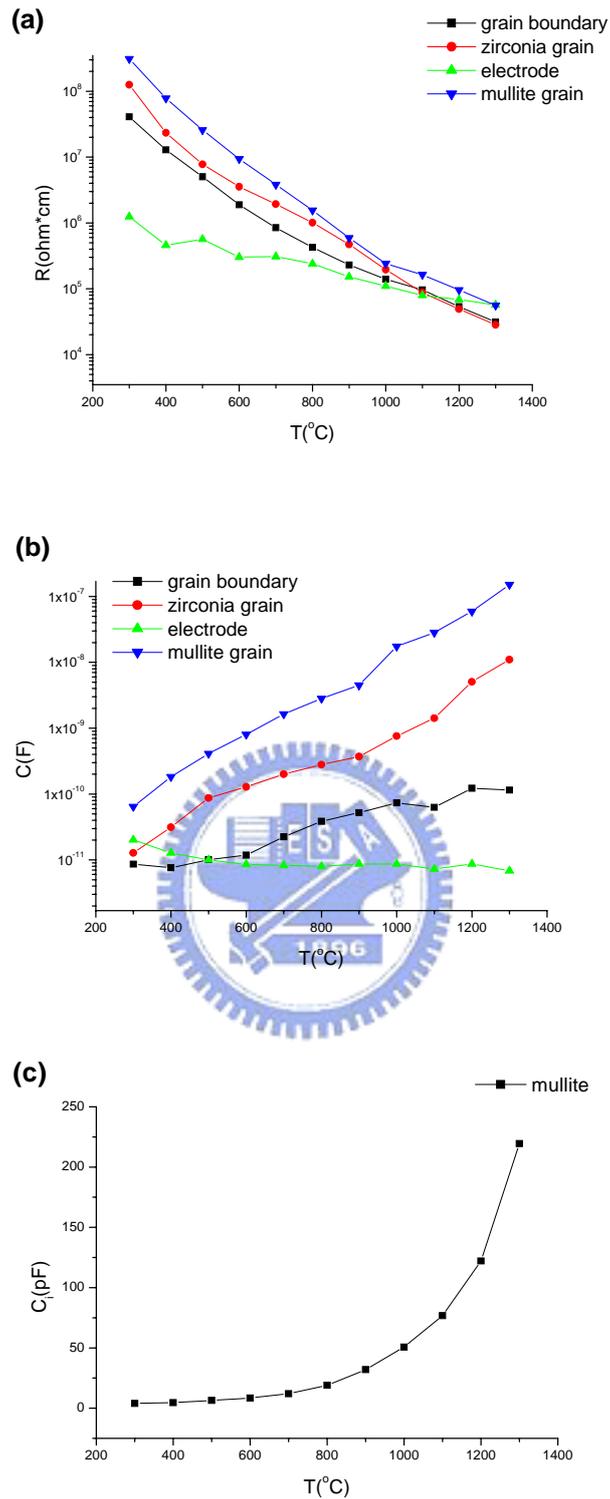


Fig.4-7 (a)mzy10 的各相對應等效電路 R-T 圖；(b)mzy10 的各相對應等效電路 C-T 圖；(c)mzy10 的 C-T 圖在固定頻率於 1MHz，溫度為 300°C~1300°C。

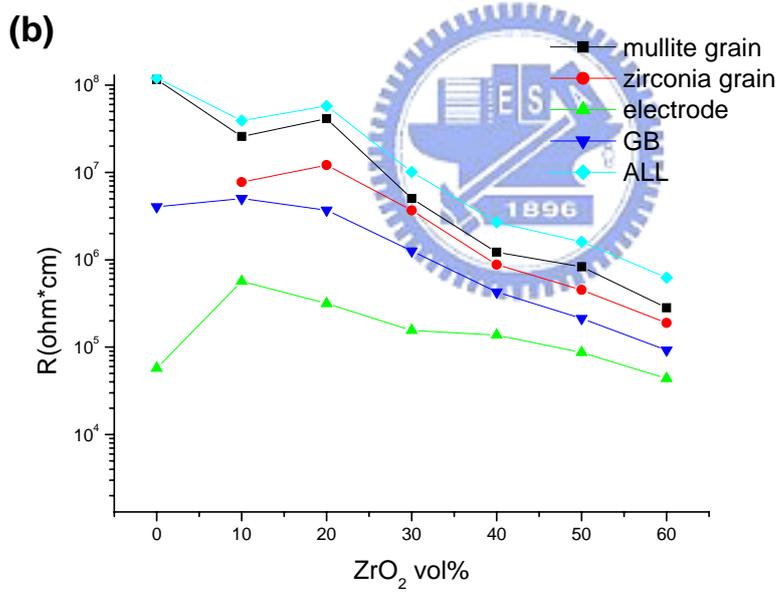
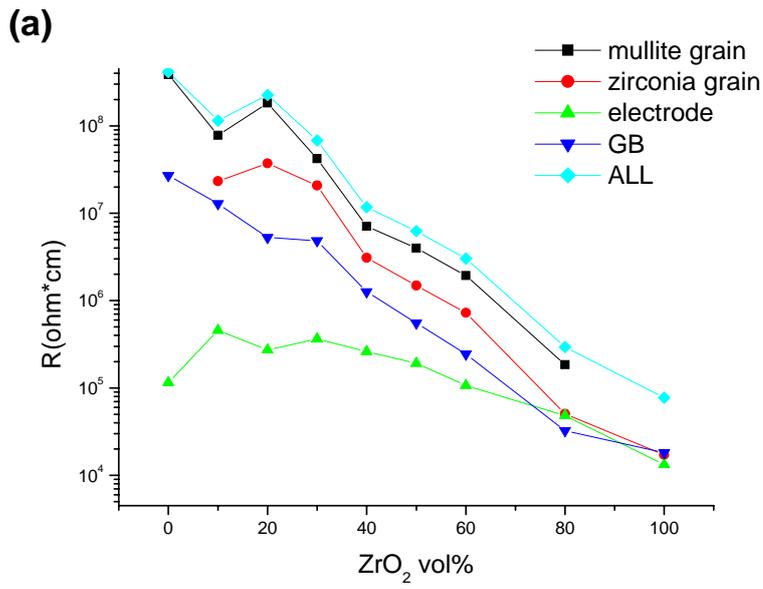


Fig.4-8 (a)400°C下各相對應 RC 等效電路值對成份分佈圖；(b)500°C

下各相對應 RC 等效電路值對成份分佈圖。

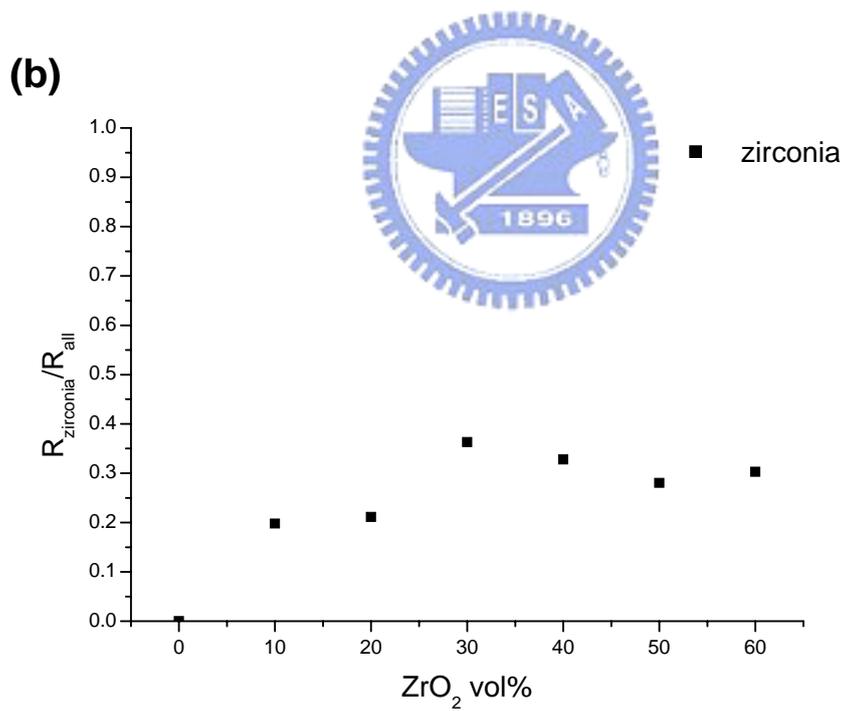
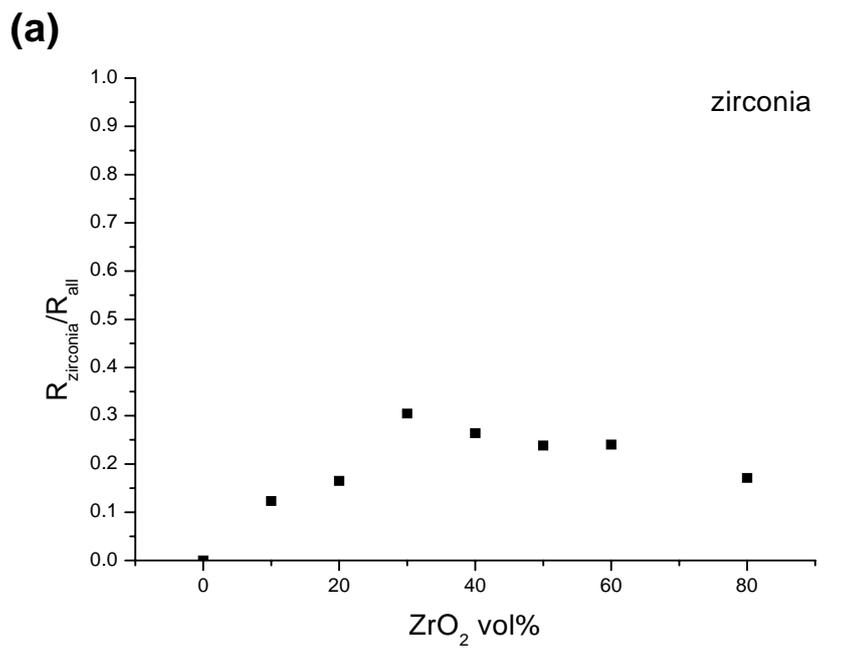
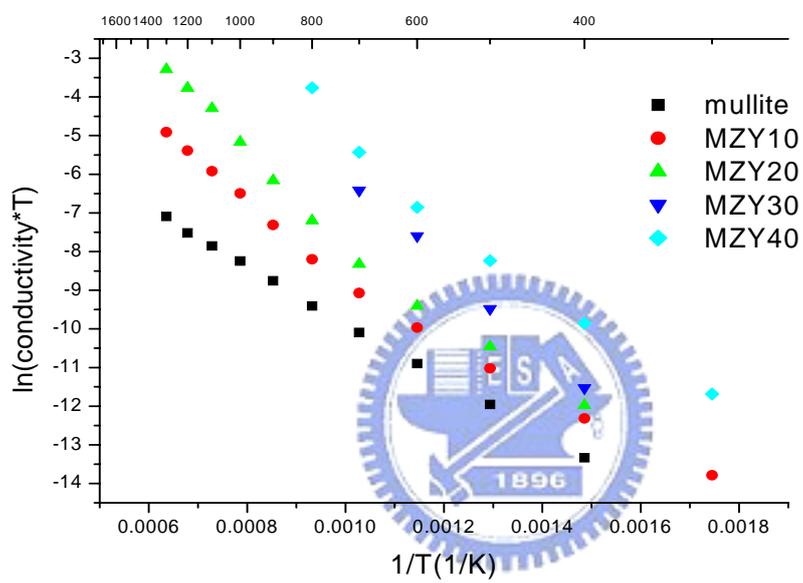


Fig.4-9 (a)400°C 下的 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 對組成分佈圖；(b)500°C 下的 $R_{\text{zirconia}}/R_{\text{all}}$ 對組成分佈圖。



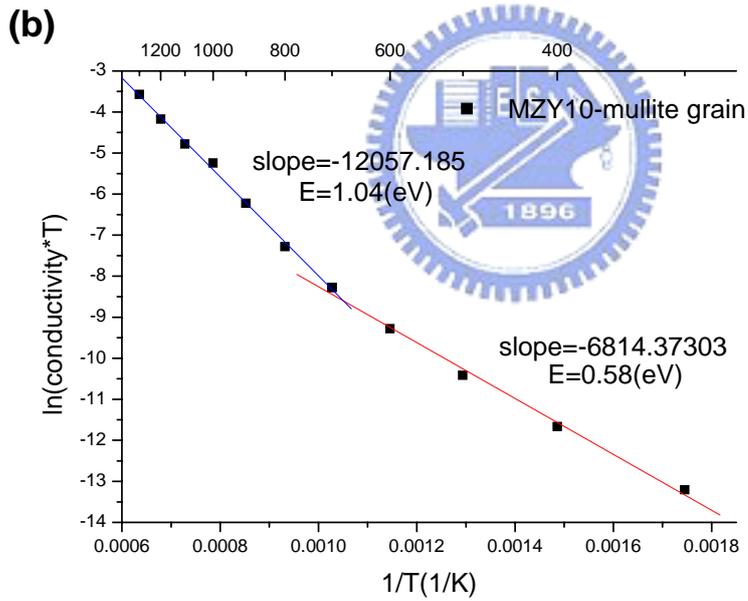
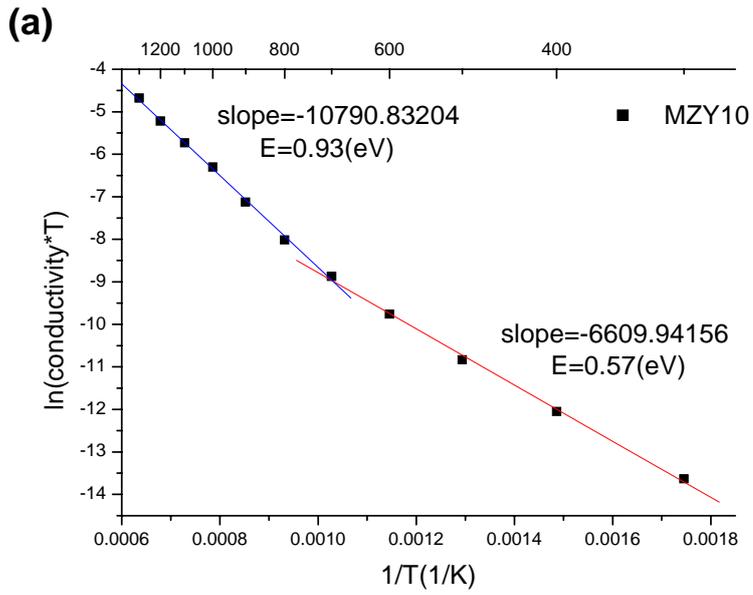


Fig.4-11 (a)MZY10 的 Arrhenius 圖；(b)MZY10 中相對應於 mullite grain 的 Arrhenius 圖。

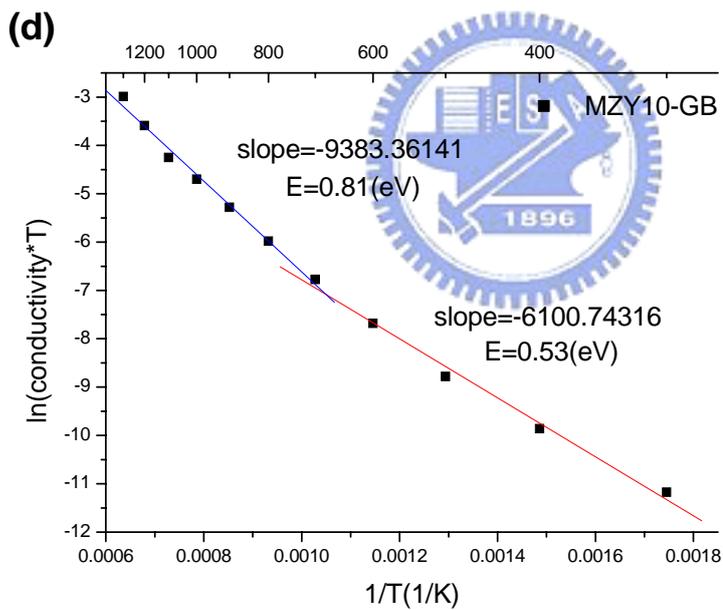
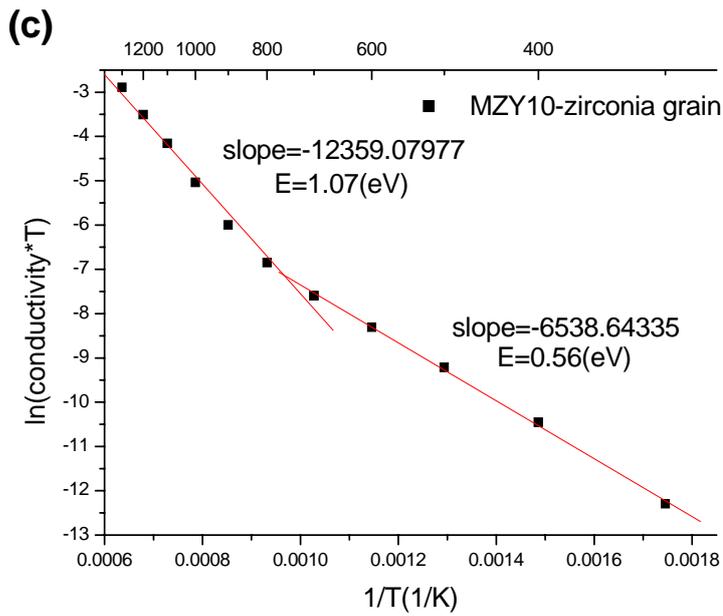


Fig.4-11 續 (c) MZY10 中相對應於 zirconia grain 的 Arrhenius 圖；

(d) MZY10 中相對應於 grain boundary 的 Arrhenius 圖。

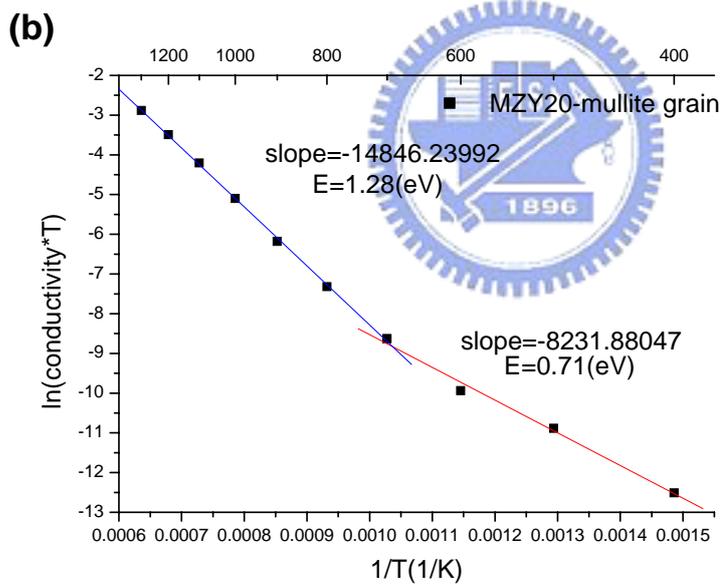
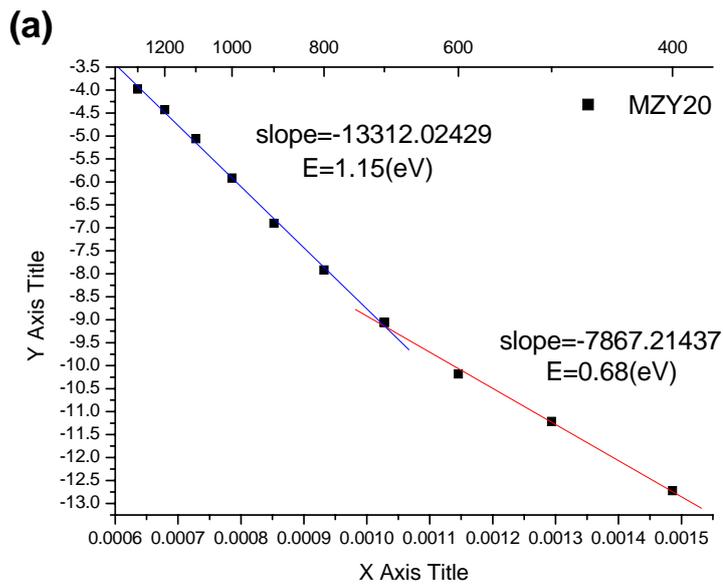


Fig.4-12 (a)MZY20 的 Arrhenius 圖；(b)MZY20 相對應於 mullite grain 的 Arrhenius 圖。

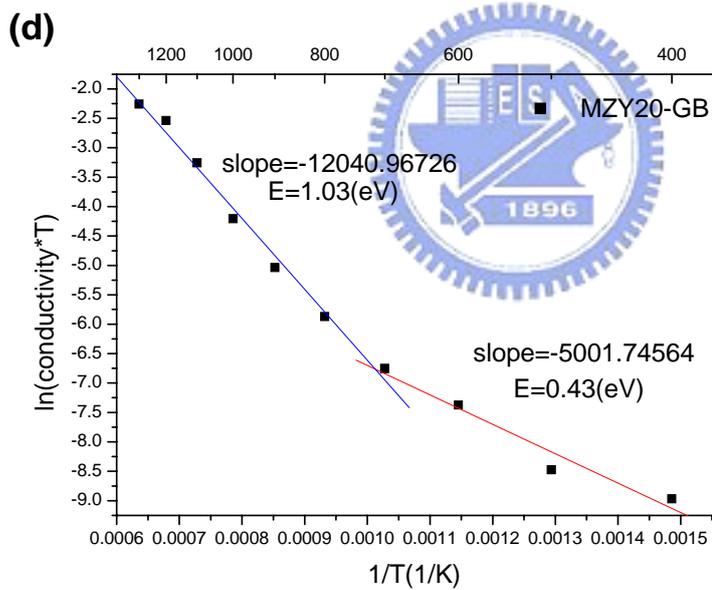
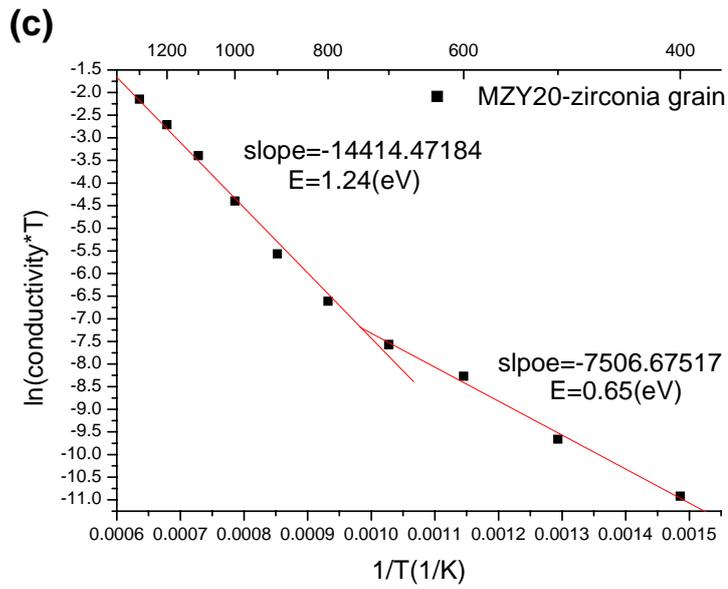


Fig.4-12 續 (c) MZY20 中相對應於 zirconia grain 的 Arrhenius 圖；

(d) MZY20 中相對應於 grain boundary 的 Arrhenius 圖。

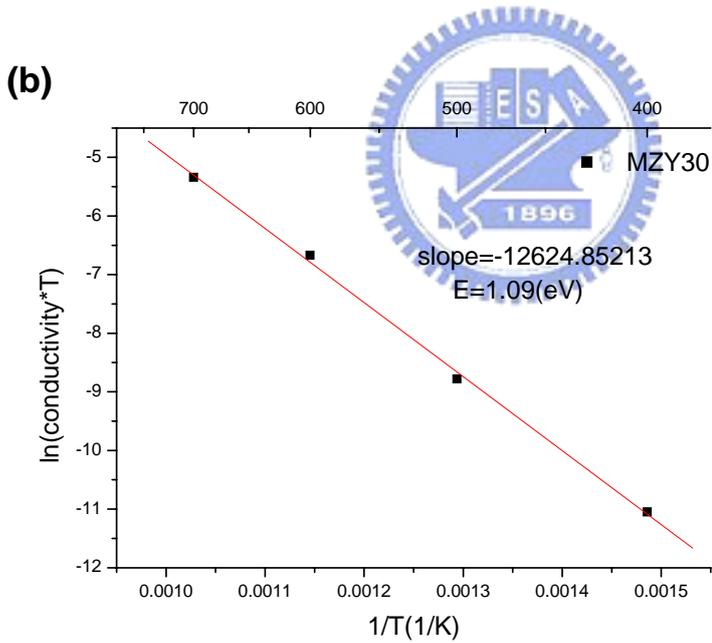
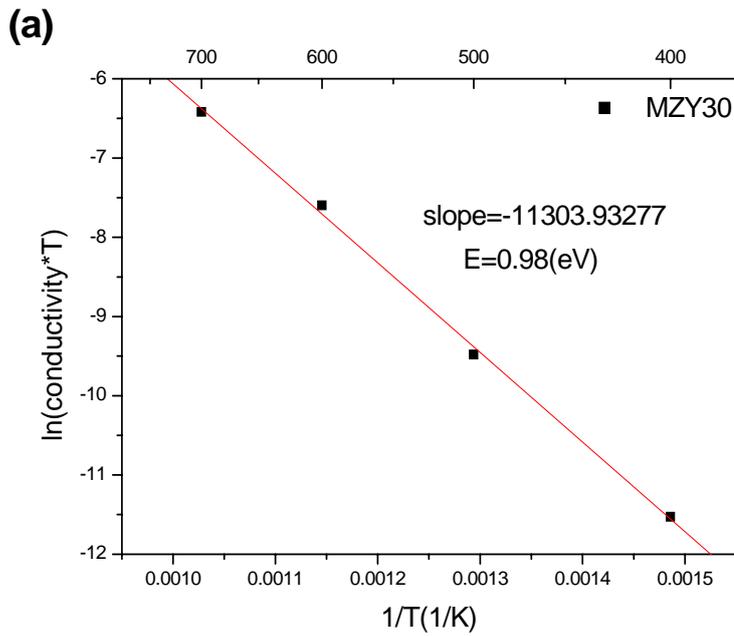


Fig.4-13 (a)MZY30 的 Arrhenius 圖。

(b)MZY30 相 對 應 於 mullite grain 的 Arrhenius 圖。

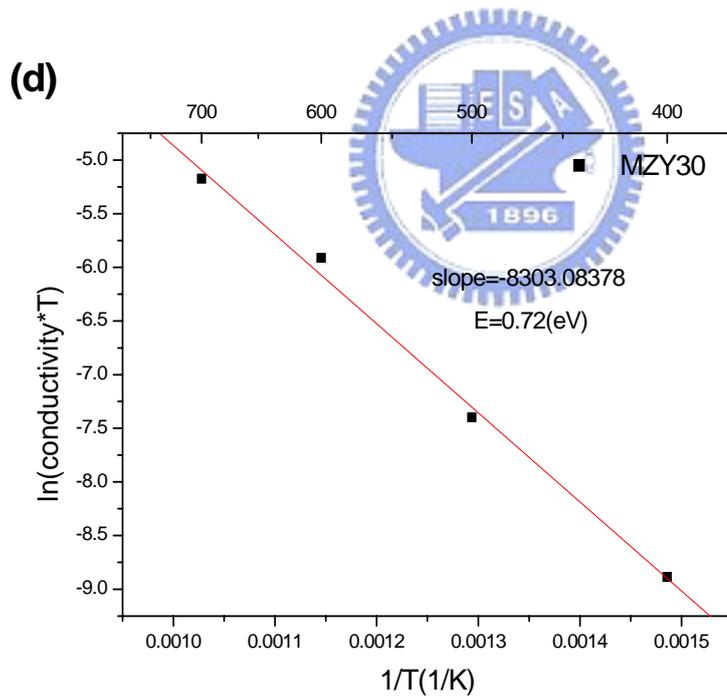
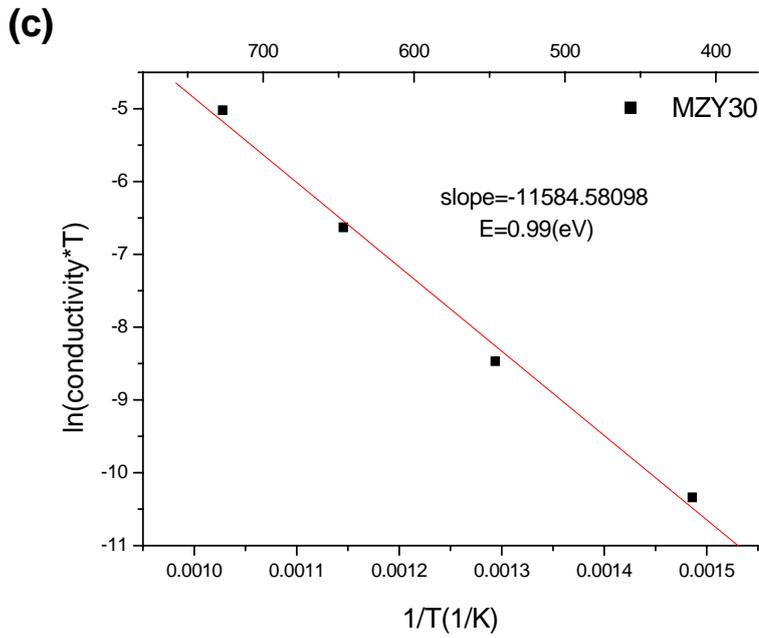


Fig.4-13 續 (c) MZY30 中相對應於 zirconia grain 的 Arrhenius 圖；

(d) MZY30 中相對應於 grain boundary 的 Arrhenius 圖。

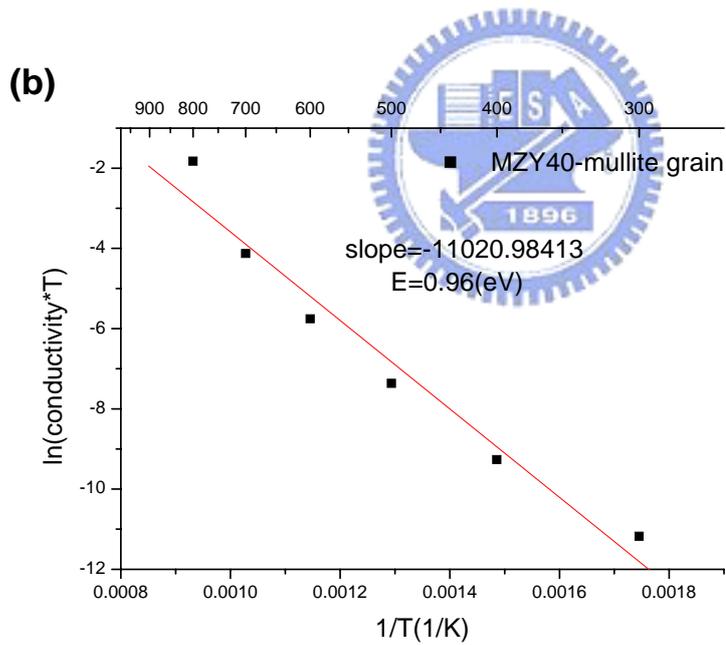
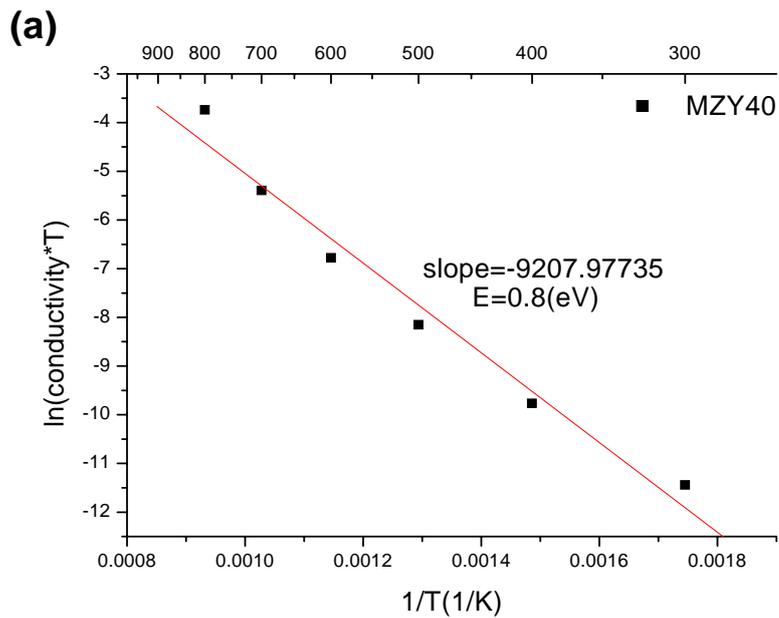


Fig.4-14 (a)MZY40 的 Arrhenius 圖；(b)MZY40 相對應於 mullite grain 的 Arrhenius 圖。

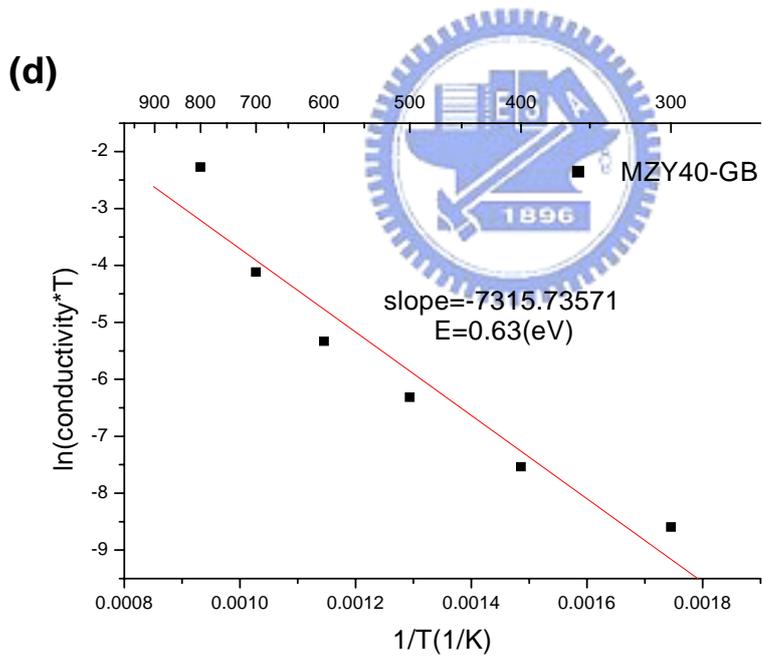
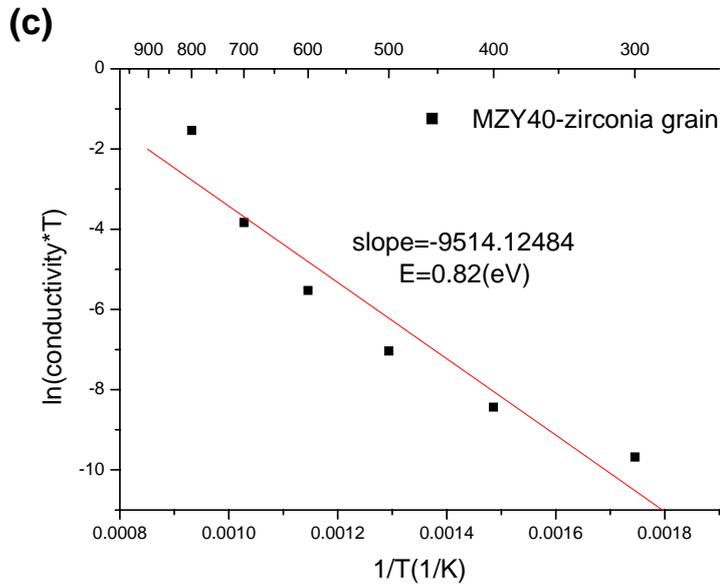


Fig.4-14 續 (c) MZY40 中相對應於 zirconia grain 的 Arrhenius 圖;(d) MZY40 中相對應於 grain boundary 的 Arrhenius 圖。

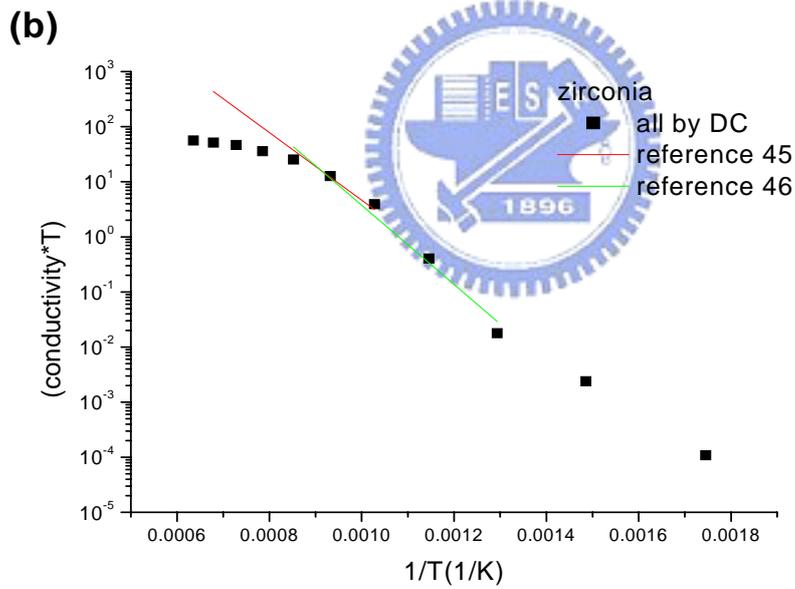
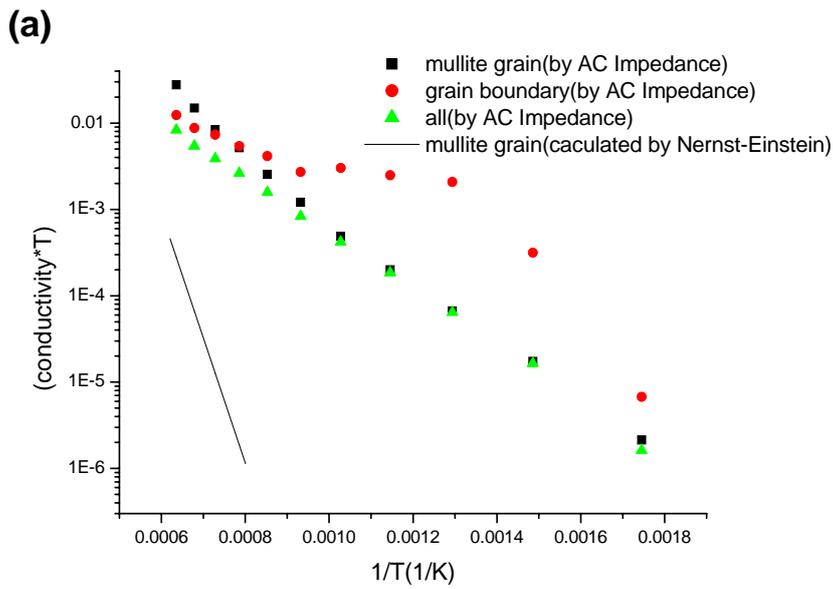


Fig.4-15 (a) mullite 試片之 Nernst-Einstein 方程式計算值與實驗值比較圖；(b)zirconia 試片之 Nernst-Einstein 方程式計算值與實驗值比較圖。