

[NZP] 材料热膨胀性能的研究

张彪

郭景坤

(上海宝山钢铁集团公司, 上海 201900)

(中国科学院上海硅酸盐研究所, 上海 200050)

诸培南

(同济大学材料系, 上海 200092)

摘要 研究了[NZP]陶瓷的热膨胀行为, 讨论了组成、相变、应力、晶粒大小和致密度对热膨胀的影响, 探讨了晶体结构和显微结构与热膨胀性能的关系, 得到了热膨胀系数连续可调, 特别是在一定温度范围内热膨胀系数为零的强度高抗热震性好的系列[NZP]材料。

关键词 [NZP] 陶瓷 显微结构 热膨胀系数 零膨胀

低膨胀或零膨胀是材料科学家一直探求的材料性能之一, 特别是强度高抗热震耐高温的低膨胀材料, 在航空航天、发动机、精密测量等方面有重要的应用价值^[1]。[NZP]代表与 $\text{NaZr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ 组成和结构相似的一族化合物, 表现出明显的各向异性和低膨胀行为^[2]。前人的工作主要是研究晶体结构和各向异性膨胀的关系^[3]。本文着重研究[NZP]材料组成-显微结构-热膨胀性能的关系, 材料的制备和测试方法在此不作烦述, 详见参考文献[4]。

1 组成与热膨胀的关系

我们设计了3个系统的组成: $\text{M}_{1-x}\text{Sr}_{x/2}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}, x=0\sim 1$) + MgO , 主要是考虑到在[NZP]结构中不同填隙离子($\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}$)产生不同的各向异性膨胀^[4], 通过[NZP]结构中离子复合, 使晶轴方向的膨胀和收缩互相补偿, 既减小各向异性膨胀, 又降低体膨胀系数。因为[NZP]晶体结构有很强的形成固溶体的能力, 为这种设计创造了条件。表1是测得的热膨胀系数, 可见热膨胀系数为 $-7\times 10^{-6}\sim 3\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$, 其中一部分在室温 $\sim 800^\circ\text{C}$ 内的热膨胀系数很小, 可以认为是零膨胀。随Na和K含量的减少, Sr含量的增加, 热膨胀系数增大, 由负膨胀变为正膨胀, 这与从晶轴方向膨胀预料的结果相符合^[4]。部分[NZP]材料的热膨胀曲线上有相变引起的转折, 且相变温度范围较宽。根据[NZP]材料的热膨胀曲线, 我们提出热膨胀系数的稳定性, 即在相同的温度范围内热膨胀系数的变化越小, 则稳定性越好。稳定性是由材料的晶体结构、显微结构和相变等因素决定的。在复合材料的匹配问题和内应力设计中, 热膨胀是一个非常重要的参数, 而热膨胀系数的稳定性则与匹配和内应力有直接的关系。在[NZP]陶瓷中加入MgO不仅促进了烧结、提高力学性能, 而且可以抑制或消除相变,

使膨胀曲线更平滑,提高了热膨胀系数的稳定性.

表1 $M_{1-x}Sr_{x/2}Zr_2P_3O_{12}+MgO$ 陶瓷的热膨胀系数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)

M	x	MgO(质量分数)	200	400	600	800
Li	0	0	-1.72	-0.40	1.60	2.11
	0.25	0	2.80	1.86	1.93	1.62
	0.5	0	-0.09	2.20	2.75	2.76
	0.75	0	1.64	3.17	3.36	2.64
Na	0.25	0	-2.25	-3.65	-3.04	-2.23
	0.5	0	-3.39	-2.46	-2.12	-2.06
	0.75	0	-0.84	0.27	0.15	0.47
K	0.25	0	-7.92	-7.16	-5.84	-4.97
	0.5	0	-4.16	-3.16	-1.43	-1.44
	0.5	2	-1.21	0.39	1.19	1.35
	0.5	5	-0.35	0.83	1.33	1.79
	0.75	0	0.62	1.30	1.80	2.01
	0.75	2	1.65	2.22	2.52	2.67
	0.75	5	2.12	2.78	3.03	3.13
	1.0	0	0.47	1.00	1.98	2.51

[N郑] 结构骨架中各组分对热膨胀系数的影响总汇于图1中. 在所研究的范围内, K_2O 和 Na_2O 使热膨胀系数降低, MgO 和 SrO 使热膨胀系数增大, 而 Li_2O 和 Nb_2O_5 对热膨胀系数影响不大. 同一组分同一含量在不同的系统对热膨胀的影响幅度不同, 这与离子在结构空隙中填充状态有关. 因为含 Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} 离子的[N郑]材料的各向异性较含 Na^+ 和 K^+ 的[N郑]材料的各向异性小的多^[5], Nb_2O_5 本身的热膨胀系数较小, 不会提高热膨胀系数.

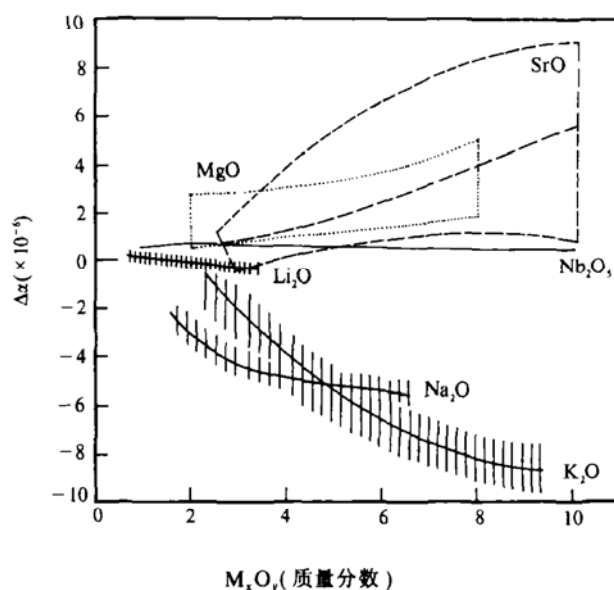


图1 组分及含量对[N郑]材料热膨胀系数的影响

2 致密度对热膨胀的影响

同一材料往往测得的热膨胀系数相差较大,其中一个原因是材料的致密度不同. 图2是 $K_{1/2}Sr_{1/4}Zr_2P_3O_{12}+MgO$ (质量分数为2)(K2M2) 和 $K_{1/4}Sr_{3/8}Zr_2P_3O_{12}+MgO$ (质量分数为8)(K1M8) 的烧结密度与热膨胀系数的关系. 可见, K2M2 的热膨胀系数随密度增大而增大, 而 K1M8 则恰好相反. 这主要与陶瓷中气孔和微裂纹的愈合/再生有关. 气孔可以阻止裂纹的生成和扩展, 而气孔和裂纹本身可以吸收膨胀, 使热膨胀系数减小; 高温加热时裂纹愈合, 显微结构更加致密. 同时, 高温下由于热振动改变了晶体内的键角, 使晶体结构的原子堆积密度也提高了, 这两个致密化因素必然表现出较大的热膨胀, 也体现了材料的本征膨胀行为. 对于

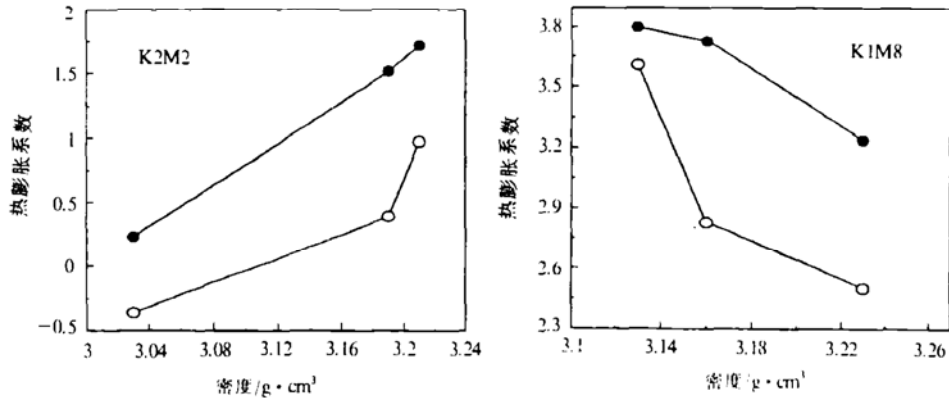


图 2 [NZP] 陶瓷烧结密度与热膨胀系数的关系

K1M8, 不仅有较高的热膨胀, 而且含有少量第二相存在, 故密度越高, 微裂纹越多, 热膨胀系数越小. 对 K2M2, 不仅是负或低膨胀, 是单相的, 即使密度高也不易产生微裂纹; 而且存在的相变会使表面微裂纹部分闭合, 故热膨胀系数增大.

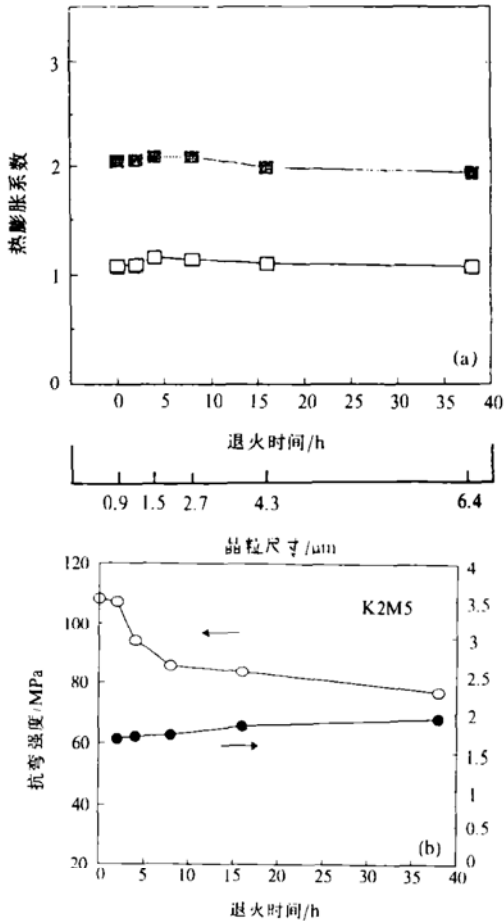


图 3 K2M5 陶瓷热膨胀系数、强度和断裂韧性
随退火时间和晶粒大小的关系
烧结——1150℃/h, 退火——1150℃

3 晶粒大小与热膨胀的关系

图 3(a) 是 $K_{1/2}Sr_{1/4}Zr_2P_3O_{12} + MgO$ (质量分数为 5)(K2M5) 陶瓷的热膨胀系数与退火时间和晶粒大小的关系. 可见热膨胀几乎不随退火时间的延长而变化, 表明即使晶粒长大, 陶瓷宏观热膨胀规律也无明显的变化. 因为理论上多晶陶瓷的宏观热膨胀系数可以用晶轴方向的热膨胀系数的 $1/3$ 来表示, 即对 [NZP] 材料 (六方晶), $\alpha = (2\alpha_a + \alpha_c)/3$. 另一方面也说明陶瓷内大的宽的裂纹没有形成. 图 3(b) 是 K2M5 陶瓷的强度和断裂韧性随退火时间的变化, 很明显地看到强度有下降, 断裂韧性略有提高. 这正是晶粒长大的典型表现. 晶粒长大伴随裂纹增多是陶瓷的普遍现象, 只是裂纹大小和多少的差别. K2M5 陶瓷随晶粒长大强度下降也是微裂纹的表现, 而断裂韧性的小幅提高正是微裂纹增韧机制作用的结果, 两者变化幅度很小, 说明裂纹仍然是窄的. K2M5 陶瓷在热处理过程中密度基本上没有变化, 退火处理之前相对密度已达到 99.5%.

既然热膨胀系数没有因晶粒长大而降低, 说明这类材料中不易形成裂纹. 要造成很宽的裂纹, 则需要在强的部位 (晶粒内) 释放高的应力, 相当于穿晶断裂, 这在 K2M5 中尚未观察到. 另一方面表明高温下长时间处理仍保持热膨胀系

数的稳定性和可靠性,这对材料在高温下长时间使用是至关重要的。

4 应力与热膨胀的关系

为了研究应力对热膨胀的影响,将 K2M2 和 K2M5 陶瓷加热到 300~900℃,然后淬火到 0℃的水中。将因素放大处理,以研究陶瓷在热应力环境中的循环使用。图 4 是热震前后的升降温过程中膨胀-收缩曲线。共同的特点是随淬火温度的提高,滞后增大;温度回到室温后,样品留下了永久的残余收缩;且淬火温度越高,收缩越大,热膨胀系数越小,加热时向负的方向发展。因为 $K_{1/2}Sr_{1/4}Zr_2P_3O_{12}$ (K2) 陶瓷在 500℃左右有一个相变^[4],加入质量分数为 2 的

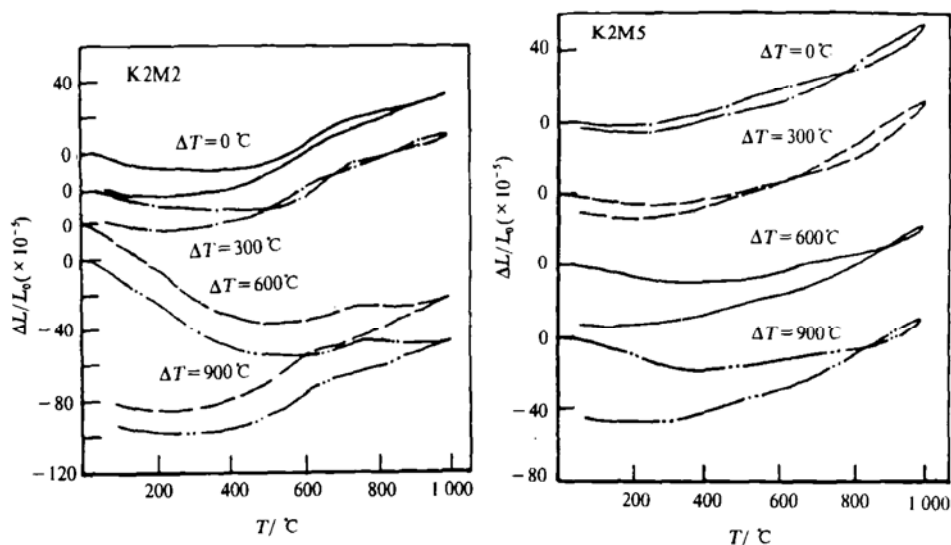


图4 K2M2 和 K2M5 陶瓷热震之后的热膨胀-收缩滞后曲线

MgO 时,相变效应减小,但仍然明显;加入质量分数为 5 的 MgO 时,相变基本上被抑制,但仍然存在。这在图 4 中有明确的表现。产生滞后和残余收缩是由于裂纹的闭合产生的。随热震温差的增大,加热时向负的方向发展则是裂纹的再生造成的。

为了进一步阐明上述现象,我们用 X 射线固定 ψ 法测定了样品经热震后的表面应力,如图 5 所示。可见 K2M2 陶瓷在 $\Delta T < 300^\circ\text{C}$ 和 $\Delta T \geq 600^\circ\text{C}$ 时,表面压应力(负数)相差不大,而 ΔT 从 300℃ 增大到 600℃,表面压应力剧增;而 K2M5 则随 ΔT 增大,表面压应力逐渐减小,张应力逐渐增大,这与图 4 中的热膨胀行为有良好的对应关系。600℃ 温差热震后的样品经 10℃/min 至 1000℃ 的热循环后,再经一次同样的热循环时,其表现类似于 $\Delta T=0$ 的膨胀-收缩行为。

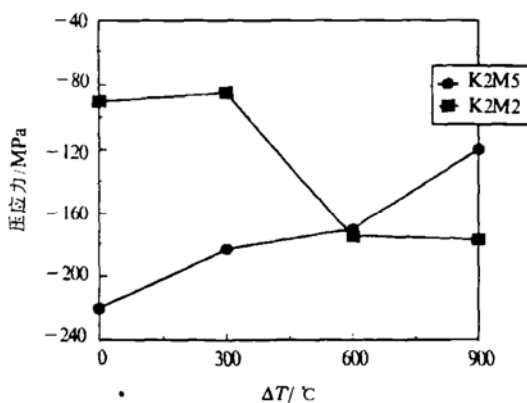


图5 K2M2 和 K2M5 陶瓷热震后的表面应力

5 相变对热膨胀的影响

[NZP] 材料的低膨胀性最早是在研究相变时发现的^[6]. 图 6 是 K2 陶瓷不同升降温速率下的膨胀-收缩曲线. 可见随升降温速率的加

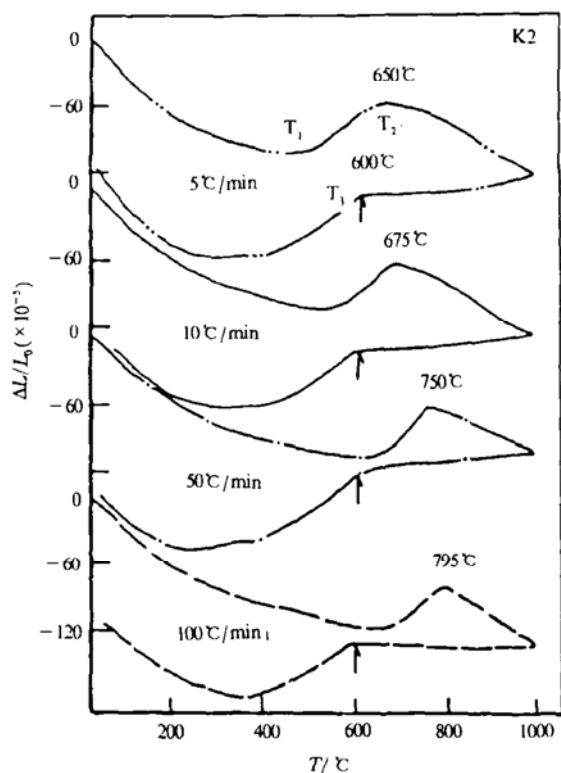


图 6 K2 陶瓷相变对热膨胀性能的影响

快, 加热-冷却过程中的滞后效应减小, 相变开始温度 (T_1) 和结束温度 (T_2) 越高, 但残余收缩和相变温度 (T_3) 几乎不随升降温速率而变化. 因为升温速率越快, 相变时的结构调整缓慢, 跟不上温度的变化, 所以 T_1 和 T_2 升高, 到 1000 °C 保温 5 min, 结构得到平衡, 冷却到相变温度时才开始转变. 由于高温相的 (晶胞) 体积大于低温相, 所以冷却时在陶瓷表面上建立起相应的压应力, 而表面压应力能使部分表面裂纹闭合, 那么冷却速率越快, 滞后现象越小.

我们知道, 像 ZrO_2 在冷却时伴随体积增大的相变, 有利于提高材料的断裂韧性; 本工作中发现的冷却时伴随体积减小的相变, 则是材料强化的重要方法, 这对陶瓷材料补强增韧设计有重要的意义.

6 结论

本文研究了 [NZP] 材料的组成-显微

参 考 文 献

- 1 张 彪, 郭景坤. 低膨胀陶瓷的组成和结构. 无机材料学报, 1993, 8: 399
- 2 Roy R, Agrawal D K, McKinstry H A. Very low thermal expansion materials. Annu Rev Mater Sci, 1989, 19: 59
- 3 Alamo J, Roy R. Crystal chemistry of the $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$, NZPORCTP, structure family. J Mater Sci, 1986, 2: 444
- 4 Guo J K, Zhang B, Huang X X. Synthesis and thermal expansion of $\text{M}_{1/2}\text{Sr}_{1/4}\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ ($\text{M}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$) compounds. Ceram Inter, 1994, 20: 287
- 5 Alamo J. Chemistry and properties of solids with the [NZP] skeleton. Solid State Ionics, 1993, 547: 63~65
- 6 Boilot J P, Salane J P, Desplanches G et al. Phase transformation in $\text{Na}_{1-x}\text{Si}_x\text{Zr}_2\text{P}_3\text{O}_{12}$ compounds. Mat Res Bull, 1979, 14: 1469