

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ СВОЙСТВ ИНВАРНОЙ КЕРАМИКИ ($ZrO_2 - Al_2O_3$) – ZrW_2O_8

А.И. Кондратенко¹, В.Р. Ше², Е.С. Дедова^{1,2,3}

Научный руководитель: к. т. н., ассистент Е.С. Дедова

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет

²Национальный исследовательский Томский государственный университет

³Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: aik@tpu.ru

Керамические композиты ($ZrO_2 - 20$ об% Al_2O_3) – ZrW_2O_8 , получены методом горячего прессования и свободного спекания. Определено влияние вольфрамата циркония на тепловые свойства керамических композиционных материалов. Показано, что введение ZrW_2O_8 приводит к понижению значений коэффициента термического расширения композитов.

Введение

Керамика может эксплуатироваться в агрессивных условиях, в том числе, при высоких температурах, что сопровождается изменением линейных размеров, приводящих к уменьшению срока эксплуатации керамических изделий. Контролировать и задавать необходимые значения теплового расширения можно путем комбинации керамической матрицы с материалами, обладающими меньшим значением коэффициента термического расширения (КТР). В качестве наполнителя для керамической матрицы перспективным является вольфрагат циркония, обладающий отрицательным значением коэффициента термического расширения ($\alpha = -9 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) в широком диапазоне температур -273 до 770 $^\circ\text{C}$. Разные подходы в синтезе материалов являются немаловажным фактором в формировании их структуры и, как следствие, свойств. Целью данной работы является исследование тепловых свойств керамических композиционных материалов, полученных различными способами.

Материалы и методики

Для получения керамических композиционных материалов ($ZrO_2 - Al_2O_3$) – ZrW_2O_8 в качестве исходных компонентов использовались смесь диоксида циркония с 20 об.% оксида алюминия и наноразмерный порошок вольфрамата циркония, полученный гидротермальным способом. Исходные порошковые материалы перемешивались в планетарной мельнице АГО – 2 в течение 1 минуты для равномерного распределения частиц вольфрамата циркония в порошковой смеси. Доля вольфрамата циркония в исходной смеси составляла 10, 25, 55 вес%.

Исследуемые материалы были получены горячим прессованием и холодным изостатическим прессованием с последующим спеканием. Горячее прессование порошковых смесей осуществлялось в среде аргона при температуре 1200 $^\circ\text{C}$, выдержке 10 минут и давлении 35 МПа. Одноосное холодное прессование проводилось при давлении 10 МПа с последующим спеканием при температуре 1200 $^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Исследование тепловых свойств осуществлялось с помощью dilatометра DIL 402 C в среде азота в температурном интервале -150 до 500 $^\circ\text{C}$ и на кварцевом механическом dilatометре в температурном диапазоне от 20 до 800 $^\circ\text{C}$. Значения КТР композитов определялись из зависимостей « $\Delta L/L_0 - T$ », которые аппроксимировались линейными функциями. Тангенс угла наклона аппроксимирующей линии к оси абсцисс соответствовал коэффициенту А в уравнении прямой $y = Ax + B$, определяющий величину КТР. Аналитический расчёт КТР производился по правилу смеси: $\alpha_c = \sum \alpha_i V_i$, где α_i – тепловое расширение компонентов, V_i – объемная доля компонентов.

Обсуждение результатов

Порошок $ZrO_2(Y_2O_3) - 20$ об% Al_2O_3 был представлен плотными сферическими частицами. Средний размер частиц был равен 80 мкм. Распределение по размерам носило бимодальный характер. Вольфрагат циркония был представлен одиночными и сросшимися вытянутыми частицами. Средний поперечный размер частиц был равен 0.2 мкм, продольный достигал 5 мкм. После перемешивания наблюдалось разбиение гранул до $d = 30$ мкм и вытянутых частиц вольфрамата до 1 мкм.

На рисунке 1 представлены зависимости относительного удлинения керамики с различным содержанием вольфрамата циркония, полученной методом горячего прессования и свободного спекания, от температуры. Согласно рисунку 1, керамике, полученной свободным спеканием, характерно монотонное изменение линейных размеров за исключением перегиба при комнатной температуре. Напротив, горячепрессованной керамике свойственно скачкообразное изменение зависимости « $\Delta L/L_0 - T$ ». Вероятно, отклонение от линейной зависимости свидетельствует о фазовых превращениях, протекающих в материале при нагреве.

Расчеты показали, что введение вольфрамата циркония привело к понижению теплового расширения системы ($ZrO_2 - Al_2O_3$). Следует отметить, что керамика, полученная свободным спеканием, обладала большим тепловым расширением по сравнению с горячепрессованными композитами. Наибольшее значение коэффициента термического расширения, $\alpha \sim 10 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, соответствует «чистой» керамике $ZrO_2 - Al_2O_3$. Наименьшее тепловое расширение свойственно композиционным материалам с содержанием 10 вес% ZrW_2O_8 .

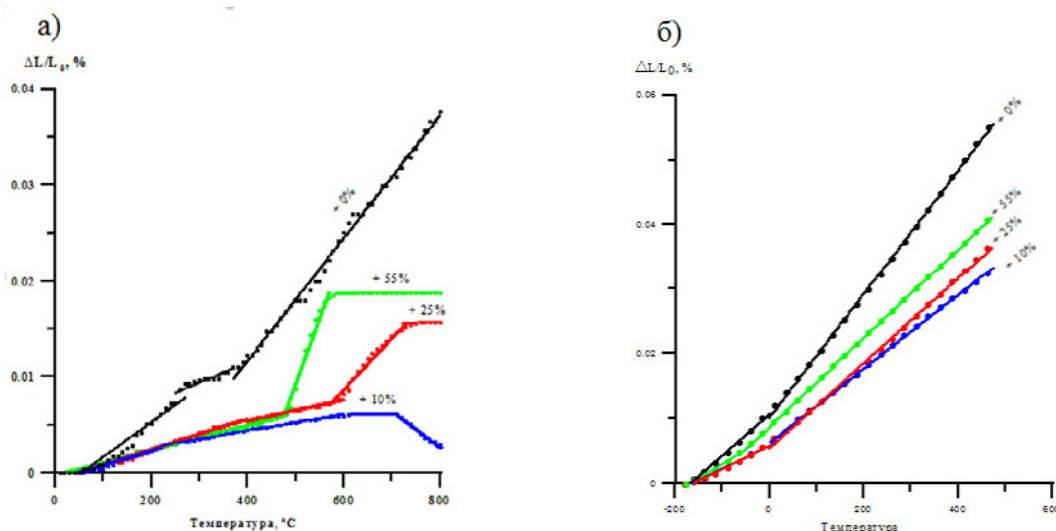


Рис. 1. Зависимость относительного удлинения керамики, полученной, а) горячим прессованием; б) свободным спеканием, от температуры

В таблице 1 приведены значения коэффициенты термического расширения керамических композиционных материалов, полученных различными методами. Видно, что для керамики ($ZrO_2 - Al_2O_3$) расчётные и экспериментальные значения КТР совпадают. Однако для композитов ($ZrO_2 - Al_2O_3$) – ZrW_2O_8 наблюдается разница между вычисленными и экспериментально полученными величинами КТР. Вероятно, это обусловлено тем, что правило смеси не учитывает фазовые превращения, происходящих в процессе нагрева, пористость, внутренние напряжения, возникающие вследствие различных значений коэффициентов термического расширения исходных компонентов, и т.д.

Таблица 1. Коэффициент теплового расширения керамики в зависимости от содержания ZrW_2O_8 и метода получения

Метод получения	Горячее прессование				Свободное спекание			
	0	10	25	55	0	10	25	55
Содержание ZrW_2O_8 , вес%	0	10	25	55	0	10	25	55
КТЛР, $10^{-6} K^{-1}$ (эксперимент)	9,8	1,8	2,6	6,4	10,3	5,4	5,9	6,6
КТЛР, $10^{-6} K^{-1}$ (правило смеси)	10,1	8,3	5,3	-0,45	10,1	8,3	5,3	-0,45

Закключение

В ходе выполнения работы керамические композиционные материалы ($ZrO_2 - 20 \text{ об\%} Al_2O_3$) – ZrW_2O_8 получены горячим прессованием и свободным спеканием. Определено влияние вольфрамата циркония на свойства керамических композиционных материалов. Показано, что введение ZrW_2O_8 приводит к понижению значений коэффициента термического расширения композитов. Установлено, что керамика, полученная свободным спеканием, обладала большим тепловым расширением по сравнению с горячепрессованными композитами. С повышением содержания вольфрамата циркония значения КТР, рассчитанные по правилу смеси, не совпадают с экспериментальными. Вероятно, данное расхождение обусловлено тем, что при расчете не учитывались фазовые превращения, пористость, внутренние напряжения и т.д.

Работа выполнена в рамках соглашения с Минобрнауки
 14.575.21.0040 (RFMEFI57514X0040).