

NZP 陶瓷的导热系数研究*

陈玉清** 韩高荣 葛曼珍 沈志坚
(浙江大学材料科学与工程系 杭州 310027)

丁子上

摘 要

测定了 NZP 陶瓷中 CZP、CM、CMS 三种组成的导热系数随温度的变化, 计算了三种组成的声子平均自由程, 认为复杂的结构与组成是 NZP 陶瓷导热系数小的主要原因。

关键词 NZP 陶瓷, 导热系数, 声子平均自由程

1 引言

NZP 陶瓷是一类新型的结构功能陶瓷材料, 具有复杂的晶体结构, 空间群 $R\bar{3}C$, 在 PO_4 四面体和 ZrO_6 八面体形成的三维骨架结构中, 具有三维贯通的空隙通道^[1], 这种结构特征赋予 NZP 陶瓷中的一些组成具有很低甚至负的热膨胀系数^[2], 预计这种结构的化合物也应该具有低的导热系数。近年来国外报道了 CM 组成的导热系数^[3,4]。本工作旨在探讨 NZP 陶瓷中 $Ca_{0.5}Zr_2(PO_4)_3$ (CZP)、 $Ca_{0.6}Mg_{0.4}Zr_4(PO_4)_6$ (CM) 和 $Ca_{0.5}Mg_{0.25}Sr_{0.25}Zr_4(PO_4)_6$ (CMS) 具有低导热的原因及导热系数随温度的变化。

2 实验

采用湿化学法制备 NZP 组成, 首先在 $ZrOCl_2$ 水溶液中添加氨水沉淀出 $Zr(OH)_4$, 水洗至无 Cl^- 离子, 第二步, 按组成要求将 $CaCO_3$ 、 $SrCO_3$ 及 MgO 溶解于磷酸水溶液中, 将此溶液与 $Zr(OH)_4$ 料浆混合后干燥。粉料的合成条件为 $1000^\circ C/10h$, 合成后加入 3wt% MgO 球磨混合, 干燥造料后干压成型, 成型压力为 50MPa, 于 $1200^\circ C$ 烧结 2h, 按照阿基米德原理测定试样的体积密度。采用激光脉冲法测定导热系数, 试样表面涂覆乳胶石墨、激光束直径不小于 10.2mm。

3 实验结果

图 1 是 CM 陶瓷的声子平均自由程随温度的变化, 可见, 随着温度的升高, CM 陶瓷的声子平均自由程减小, 达到一个最小值后, 又随着温度的升高而增加。达到最小值的温度为 910K。图 2 表示 NZP 陶瓷中 CZP、CM 和 CMS 三种组成的导热系数随温度的变化, CZP 和 CMS 在 $500^\circ C$ 以上导热系数随着温度的增加略有增大。CM 的导热系数在 $640^\circ C$ 以下随温度的升高而减小, 在 $640^\circ C$ 以上随温度的升高而增大, 变化的幅度与 CZP 和 CMS 基本相同。

表 1 是 NZP 陶瓷中不同组成的声子平均自由程, 表中 d 为密度, α 为导温系数, V 为声速, L 为计算的声子平均自由程, T 为计算中采用的温度。为了比较, 把热阻材料 ZrO_2 及熔融石英的声子平均自由程也一并列入^[5]。

* 1996 年 12 月 2 日收到初稿, 1997 年 1 月 24 日收到修改稿

** 本文联系人及现通讯地址: 山东轻工业学院材料系, 济南, 250100

表 1 NZP 陶瓷的声子平均自由程

Table 1 Values of calculated phonon mean free path for NZP ceramics

	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$a/10^3\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$	$V/10^{-1}\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$	$L/\text{\AA}$	$T/^\circ\text{C}$
CZP	3.00	4.3	1.39	0.94	500
CM	3.04	4.6	1.55	0.88	500
CMS	3.03	4.3	1.52	0.84	500
ZrO ₂	5.6			3.6	
SiO ₂	2.2			5.2	

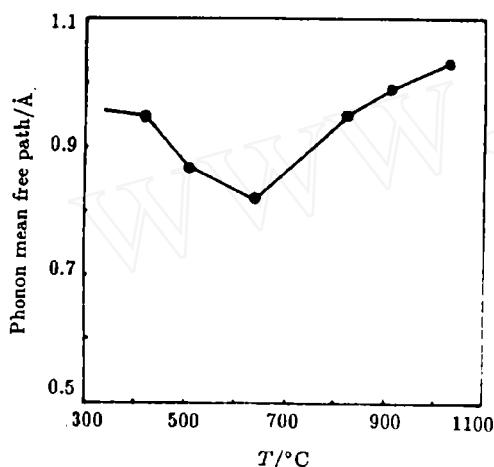


图 1 温度对 CM 陶瓷声子平均自由程的影响
Fig.1 Effect of temperature on phonon mean free path of CM ceramics

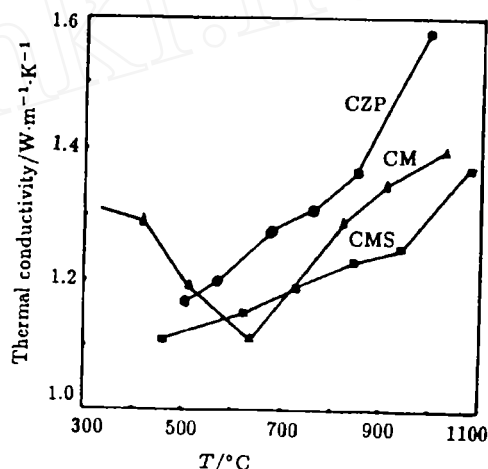


图 2 温度对 NZP 陶瓷导热系数的影响
Fig.2 Effect of temperature on thermal conductivity of NZP family ceramics

4 讨论

NZP 陶瓷中 CZP、CM 和 CMS 组成的声子平均自由程均小于 ZrO₂ 和石英玻璃, 与 NZP 复杂的晶体结构有关, NZP 晶体结构中存在三类结构空隙位置, M_I 位处于 O₃ZrO₃M_IO₃ZrO₃ 结构链的内部, 具有变形的八面体形状, Ca²⁺, Mg²⁺ 和 Sr²⁺ 离子处于 M_I 位. M_{II} 位与 M_{III} 位没有离子占据. 这样的结构远比 ZrO₂ 的晶体结构复杂, 造成格波耦合作用增强, 降低了声子平均自由程, 已知具有复杂结构的材料, 在高温下容易接近声子平均自由程的最小极限值—晶格间距^[6]. 所以, NZP 的声子平均自由程比 ZrO₂ 和石英玻璃小. 同为 NZP 晶体结构的 CZP、CM 和 CMS 三种组成, 其声子平均自由程依次减小, 主要原因在于 M_I 位离子的种类数不同. 即 CZP 在空隙 M_I 位只有一种 Ca²⁺ 离子. 而 CM 在 M_I 位有 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 两种离子, CMS 在 M_I 位有 Ca²⁺、Mg²⁺、Sr²⁺ 三种金属离子, M_I 位离子种类的增加, 从另一个角度来看, 也是形成了固溶体, 对晶格将造成一定的畸变. M_I 位的离子种类越多, 晶格畸变愈严重, 导致晶格波的耦合愈严重, 相当于增加了声子碰撞的几率. 所以, 声子平均自由程随 M_I 位离子种类数的增加而减小.

NZP 陶瓷的导热系数相当于声子导热与光子导热之和, 低温下声子导热决定 NZP 的热传导, 高温下光子导热决定 NZP 的热传导. 但从实验结果可知, 导热系数随温度的升高变化的幅度仅为 10⁻⁴ 数量级, 这种较小的增加含有多种因素在内, 最终的导热系数变化是个

综合效应, 例如, NZP 是热膨胀各向异性材料, 材料中不可避免的存在微裂纹, 当温度升高时, 微裂纹的闭合减弱了声子的散射, 热阻下降, 导热系数增大.

5 结论

由于 NZP 陶瓷具有复杂的晶体结构和化学组成, 与热阻材料 ZrO_2 和熔融 SiO_2 相比, 具有更小的声子平均自由程和导热系数.

同为 NZP 晶体结构的 CZP、CM 和 CMS, 随着空隙 M_1 位中离子的种类数增加, 声子平均自由程和导热系数依次降低.

参 考 文 献

- 1 Hagman L O, Kierkegaard P. *Acta Chem. Scand*, 1968, **22**: 1822.
- 2 Lenain G E, McKinstry H A, et al. *Mater. Res. Bull.*, 1984, **19**: 1451.
- 3 Li T K, Hirschfeld D A, et al. *J. Mater. Res.*, 1993, **8** (11): 2954.
- 4 Liu D M. *Mater. Chem. Phys.*, 1994, **36**: 350.
- 5 Kingery W D, Introduction to Ceramics, 1975, John Wiley & Sons. Inc. New York
- 6 奚同庚编著. 无机材料热物性学. 上海: 上海科学技术出版社, 1981. 12.

Study on the Thermal Conductivities of NZP Family Ceramics

CHEN Yuqing HAN Gaorong GE Manzhen SHEN Zhijian DING Zishang

(Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University Hangzhou 310027 China)

Abstract

The changes of the thermal conductivity of CZP、CM and CMS composition in NZP family ceramics with temperature were studied. The phonon mean free path of CZP, CM and CMS composition was calculated. It was found that complex structure and composition of NZP family ceramics are the main reason of resulting in their small thermal conductivity.

Key words NZP family ceramics, thermal conductivity, phonon mean free path