

son's ratio as a function of porosity for alumina and hydroxyapatite //Philosophical Magazine. -2009. -V. 89. -T.14. -P. 1163–1182.

2. Стефанов Ю.П. Режимы дилатансии и уплотнения развития деформации в зонах локализованного сдвига // Физ. мезомех. – 2010. - Спец выпуск 13. - С.44-52.
3. Phani, K.K. Correlation between ultrasonic shearwave velocity and Poisson's ratio for isotropic porous materials.// Journal of material science. – 2008. –V. 43. P.316-323

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МОН, соглашение №14.607.21.0069 - RFMEFI60714X0069.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ КЕРАМИКИ $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$

ХАНЗИНА Н.1,2, ВЕТРОВА А. В.1, ДЕДОВА Е.С.1,2,3, КУЛЬКОВ С.Н.1,2,3

¹ Национальный Исследовательский Томский Государственный Университет

² Институт Физики Прочности и Материаловедения СО РАН

³ Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет

E-mail: hanzina_natalia@mail.ru

PHASE STRUCTURE OF CERAMICS $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$

N.KHANZINA.^{1,2}, A.V.VETROVA¹, E.S.DEDOVA^{1,2}, S.N.KULKOV^{1,2,3}

¹ Tomsk State University

² Institute of Strength Physics and Materials Science

³ Tomsk Polytechnic University

E-mail: hanzina_natalia@mail.ru

Annotation. *In the course of work the phase composition of the ceramic composite material $Al_2O_3 - 50\% ZrW_2O_8$ was studied. On the polished surface of the $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ sintered composite can be allocated three areas: dark gray matrix, white inclusions of an irregular form and spherical inclusions. The average size of spherical inclusions was equal to 15 μm . The phase structure of ceramic composite was presented by trigonal modification of aluminum oxide, cubic zirconium tungstate, monoclinic modification of zirconium oxide and tungsten oxide.*

Введение. Успешное применение керамики обусловлено высокой жаропрочностью, отличной коррозионной стойкостью и низкой теплопроводностью. Кроме этого, при высоких температурах (> 1000 °С) керамика прочнее любых металлов и полимеров при этом ее сопротивление ползучести и жаропрочность выше.

Керамика на основе оксида алюминия имеет высокую механическую прочность, абразивостойкость, огнеупорность, химическую инертность. Однако изделия из оксида алюминия подвержены изменению линейных размеров при циклических температурных нагрузках. Минимизировать изменение линейных размеров можно путем комбинации оксида алюминия с материалом, имеющим более низкое значение коэффициента теплового расширения (КТР). Известны работы, когда для получения композиционных материалов с контролируемым КТР, применяют ZrW_2O_8 , обладающий отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР), $\alpha = -$

$8.6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$, который сохраняется в температурном диапазоне от -273 до $770 \text{ }^\circ\text{C}$ [1, 2].

В настоящее время в литературе отсутствуют данные о фазовом равновесии в композиционных материалах, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$, полученных спеканием на воздухе.

Целью настоящей работы является изучение фазового состава композитов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$.

Материалы и методики. В качестве исходных компонентов для получения керамических композиционных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ использовались нанокристаллический порошок оксида алюминия, Al_2O_3 , и нанокристаллический порошок $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Доля $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в исходном порошке составляла 20, 40 и 50 мас. %.

Исходный порошок оксида алюминия Al_2O_3 представляет собой плотные сферические частицы белого цвета, средний размер которых равен 1.4 мкм, также агломераты нерегулярной формы, $\langle d \rangle = 5.2$ мкм, рисунок 1(а).

Наноразмерный порошок $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ был получен гидротермальным синтезом [3]. Порошок представлен двумя видами вытянутых частиц: изолированные и агломераты, сформированные частицами, средний размер $\langle d \rangle = 60$ нм, рисунок 1(б).

При повышении температуры происходит превращение из $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в ZrW_2O_8 . Начало фазового перехода из структуры прекурсора в вольфрамат циркония наблюдается при температуре 370°C вплоть до 570°C , когда формируется монофазный ZrW_2O_8 в кубической модификации [2, 3].

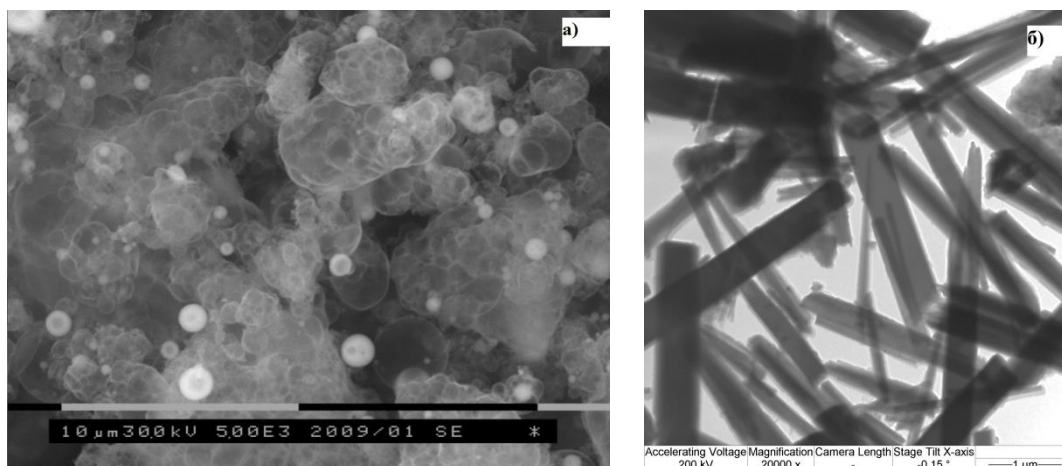


Рисунок 1 – РЭМ изображение нанокристаллического оксида алюминия (а) и ПЭМ изображение $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (б)

Для равномерного распределения $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в порошке оксида алюминия исходные компоненты перемешивали в планетарной мельнице АГО-2. Рабочая емкость представляла собой стальной барабан с керамическим вкладышем объемом 150 мл. Мелющие тела представляли собой корундовые шары с диаметром 8 мм. Продолжительность механической обработки составила 10 минут.

Для получения керамических образцов полученный порошок прессовали на механическом прессе в стальных пресс-формах при давлении 5 МПа с последующим спеканием при температуре $1550 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 часов.

Анализ морфологии исходных порошков и керамических композитов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515, просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM - 2100 и оптическом микроскопе Altami. Средний размер частиц и зерен определялся методом случайных секущих по изображениям, полученных с микроскопов.

Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометре типа ДРОН с фильтрованным $\text{CuK}\alpha$ излучением. Анализ проводился в угловом диапазоне от 15 до 80° с шагом $0,05^\circ$ и экспозицией 5 секунд.

Результаты и дискуссия. Рентгеновский анализ прессованного порошка $\text{Al}_2\text{O}_3 - 60 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ показал, что фазовый состав прессовки представлен тригональной модификацией прекурсора и рентгеноморфным оксидом алюминия, рисунок 2. Расчет параметра решетки прекурсора показал, что $a = 11.4630 \text{ \AA}$, $b = 11.4630 \text{ \AA}$, $c = 12.4515 \text{ \AA}$, $c/a = 1.09$, что хорошо согласуется с литературными данными [3]. Оксид алюминия был представлен широкими гало аморфной фазы, что обусловлено его нанокристаллическим состоянием.

На рисунке 2 представлено изображение полированной поверхности спеченного композита $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$. На полированной поверхности полученного композиционного материала можно выделить три участка, отличных цветом: темно-серую матрицу, занимающую основную площадь, также присутствует включения белого цвета и сферические серые включения. Средний размер сферических включений составил 15 мкм .

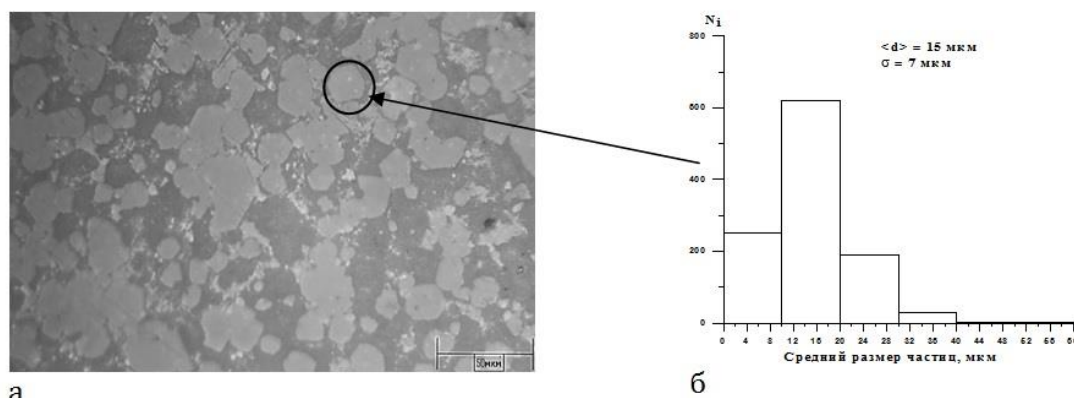


Рисунок 2 – Изображение композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - 40 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$ (оптическая микроскопия) (а) и гистограмма распределения сферических частиц по размерам (б)

На рисунке 3 представлены рентгенограммы спеченной керамики Al_2O_3 и композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$. Фазовый состав керамики Al_2O_3 был представлен тригональной модификацией оксида алюминия. Присутствие остальных фаз не обнаружено.

Введение $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в исходную порошковую смесь приводит к изменению фазового состава керамики. Интенсивность рефлексов, принадлежащих оксиду циркония, понижается по мере повышения концентрации вольфрамата циркония. Кроме этого на рентгенограмме фиксировались дифракционные максимумы, принадлежащие вольфрамату циркония, оксиду циркония и оксиду вольфрама (VI). Фазовый состав композиционного материала $\text{Al}_2\text{O}_3 - 50 \text{ мас } \% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$ был пред-

ставлен следующими модификациями: Al_2O_3 в тригональной модификации, ZrO_2 в моноклинной модификации, кубический ZrW_2O_8 и WO_3 . Результаты количественного анализа показали, что содержание фаз распределилось следующим образом: оксид алюминия $\approx 30\%$, вольфрамата циркония $\approx 13\%$, диоксида циркония $\approx 20\%$ и оксида вольфрама $\approx 37\%$.

Наличие оксида циркония и оксида вольфрама обусловлено разложением ZrW_2O_8 в процессе спекания. Известно, что вольфрамат циркония является кинетически стабильным до 770°C с последующим разложением на составляющие оксиды [1].

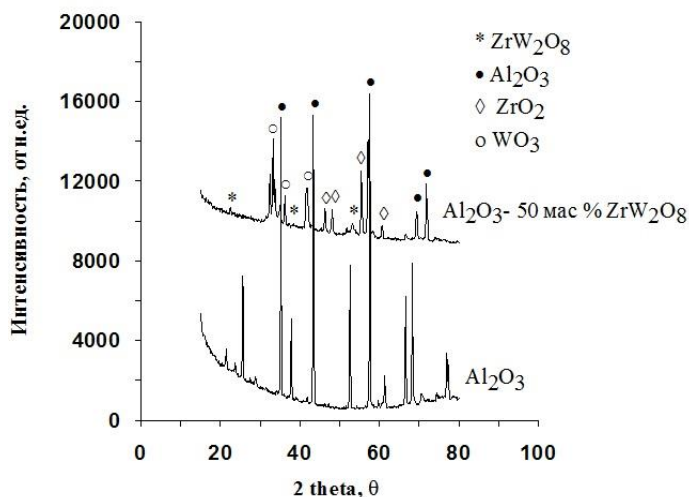


Рисунок 3 – Рентгенограммы керамики Al_2O_3 и композиционного материала Al_2O_3 -50 мас % ZrW_2O_8

Фазовый состав композита Al_2O_3 -50 мас % ZrW_2O_8 обусловлен фазовыми превращениями исходных компонентов системы, в частности $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, в процессе спекания, рисунок 4. Известно, что дегидратация прекурсора с последующим образованием рентгеноаморфного вольфрамата циркония происходит при 370°C , кристаллический ZrW_2O_8 образуется при 570°C [2]. Разложение вольфрамата циркония на бинарные оксиды происходит при температуре 800°C с повторным синтезом ZrW_2O_8 выше 1150°C с последующим плавлением при 1257°C [4]. В процессе охлаждения происходит обратный процесс без образования соединения прекурсора.

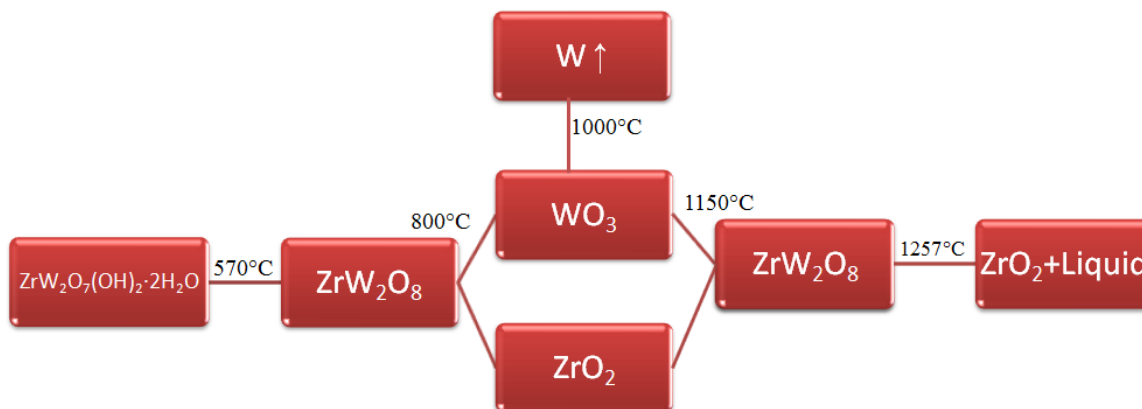


Рисунок 4 – Схема фазовых превращений $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и вольфрамата циркония при повышении температуры

В композиционном материале Al_2O_3 - 50 мас % ZrW_2O_8 количество вольфрамата циркония (13 %) значительно меньше вводимого количества $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Вероятно, это обусловлено частичным восстановлением вольфрамата циркония из смеси оксидов циркония и вольфрама при 1150 °С, что, вероятно, обусловлено нарушением стехиометрии соединений. Как известно из литературы [1, 2], для формирования соединения вольфрамата циркония необходима точная стехиометрия составляющих оксидов, в частности $ZrO_2:WO_3 = 1:2$. Нарушение стехиометрии может быть обусловлено испарением W при 1000 °С [1]. Полученные результаты показывают, что вольфрамат циркония не синтезируется повторно в полном объеме из смеси оксида циркония и оксида вольфрама.

Заключение. В ходе выполнения работы изучен фазовый состав керамического композиционного материала Al_2O_3 - 50 мас % ZrW_2O_8 . Установлено, что на полированной поверхности спеченного композита Al_2O_3 - ZrW_2O_8 можно выделить три области: темно-серая матрица, белые включения нерегулярной формы и сферические включения. Средний размер сферических включений составил 15 мкм. Установлен фазовый состав композита, который представлен оксидом алюминия в тригональной модификации, кубическим вольфраматом циркония, моноклинной модификацией оксида циркония и оксидом вольфрама.

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 16-33-0069816 мол_a.

Список литературы

1. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 / T.A. Mary [et al.] // Science. – 1996. – vol. 272(5258). – P. 90-92
2. Gubanov A.I. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors / A.I. Gubanov, E.S. Dedova, P. E. Plyusnin // Thermochemica Acta. – 2014. – 597. – Pp. 19 –26.
3. Mike S. Dadachov, Richard M. Lambrecht. Synthesis and crystal structure of zirconium tungstate $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$ // J. Mater. Chem. – 1997. – № 7(9). – С. 1867–1870.
4. С.Н. Кульков, Е.С. Дедова, А.И. Губанов. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т.56. - №12/2. – С. 151-155.