

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ZrW_2O_8 НА СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ

А.И. КОНДРАТЕНКО¹, А.С. НАРУЦКАЯ¹, А.В. МИРОНОВА¹, Е.С. ДЕДОВА^{1,2}

¹Томский политехнический университет

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН

E-mail: kondratenkoanthon@yandex.ru

Перспективность использования керамических материалов обусловлена высокими механическими характеристиками и способностью работать в агрессивных средах. Однако под действием температуры керамика склонна к изменению линейных размеров, что приводит к уменьшению срока эксплуатации изделий. Уменьшение и контроль теплового расширения керамики возможно путем комбинирования керамики с материалами, имеющими меньшее значение коэффициента термического расширения. Использование вольфрамата циркония в качестве компенсатора теплового расширения является перспективным, так как ZrW_2O_8 имеет отрицательное значение КТР ($\alpha = -8.6 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) [1].

Существует проблема сохранения ZrW_2O_8 в составе композиций. Вольфрамат циркония является стабильным от -273 до 770 $^\circ\text{C}$, однако под действием температуры и давления претерпевает фазовые превращения. Известны работы, в которых вольфрамат циркония сохраняет свою структуру, а также где он распадается на составляющие оксиды с последующим синтезом до ZrW_2O_8 .

Композиционный материал $Al_2O_3-ZrW_2O_8$ был получен при использовании следующих компонентов: нанокристаллический порошок оксида алюминия, наноразмерный прекурсор вольфрамата циркония $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученный гидротермальным методом [2]. Доля вольфрамата циркония в композиционном материале составляла 20, 30, 40, 50 мас. %.

Исходные компоненты перемешивали в планетарной мельнице АГО-2 в течение 1 минуты. Для получения керамических композитов смеси порошков подвергались горячему прессованию при температурах 1000, 1150, 1200 $^\circ\text{C}$, время выдержки варьировалось от 10 до 30 минут при давлении 35 МПа в защитной атмосфере аргона. Морфологические исследования материалов проводилось на растровом электронном микроскопе (РЭМ) SEM Philips-515, просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100. Рентгеноструктурные исследования проводились на дифрактометрах типа ДРОН с $CuK\alpha$ излучением.

Исходный порошок оксида алюминия был представлен плотными частицами нерегулярной формы, средний размер равен 3,5 мкм. Морфология порошка $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ представлена единичными ($\langle d \rangle = 0,7$ мкм) и сросшимися ($\langle d \rangle = 13$ мкм) частицами.

На рисунке 1 (а) приведены рентгенограммы керамических композитов $Al_2O_3 - 30$ мас % $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученных при различной температуре с изотермической выдержкой 10 минут. Фазовый состав керамик был представлен преимущественно корундом, ZrO_2 и разными модификациями оксида вольфрама. Кроме этого, на дифрактограмме композиционного материала, спеченного при 1100 $^\circ\text{C}$, присутствуют максимумы, соответствующие $Al_2(WO_4)_3$. Увеличение температуры спекания выше 1150 $^\circ\text{C}$ приводит к исчезновению рефлексов, принадлежащих алюмовольфрамовым соединениям.

На рисунке 1 (б) представлены рентгенограммы композитов, спеченных при 1150 $^\circ\text{C}$ с различной выдержкой. Увеличение продолжительности изотермической выдержки с 10 до 30 минут способствовало изменению фазового состава композитов. Как видно из рисунка 1 (б) наряду с фазовый состав композита, полученного с изотермической выдержкой 30 минут, был представлен $\alpha - Al_2O_3$, ZrO_2 , WO_3 и $AlWO_4$.

Варьирование массовой доли $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в исходной порошковой шихте не привело к качественному изменению фазового состава.

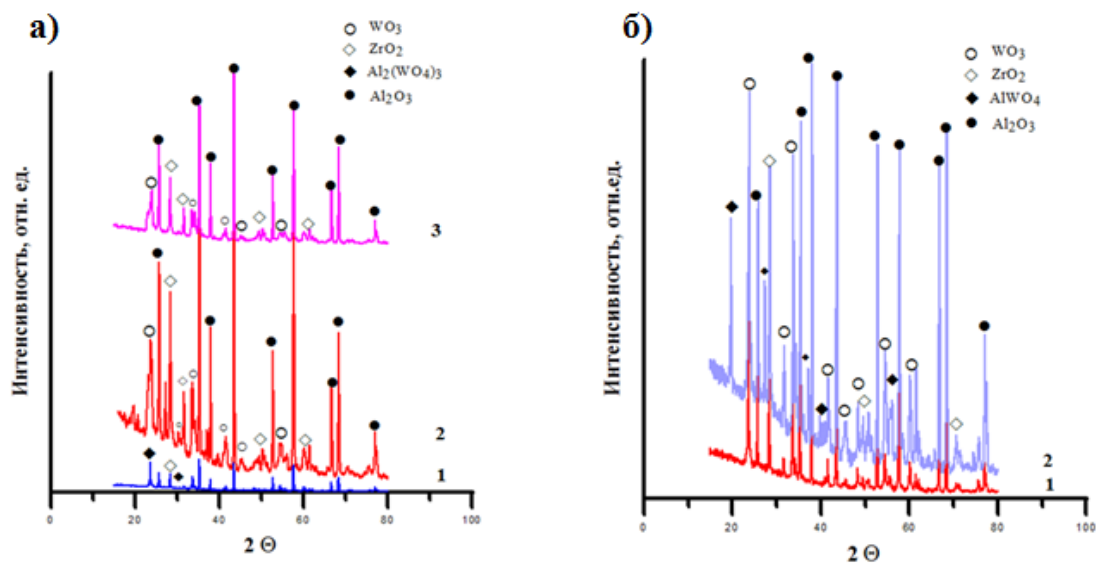


Рисунок 1 - Рентгенограммы композитов Al_2O_3 - 30 мас % $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученных а) при (1) 1100, (2) 1150 и (3) 1200 °С с изотермической выдержкой 10 минут; б) полученных при температуре 1150 °С с изотермической выдержкой (1) 10 и (2) 30 минут

Известно, что соединение $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ синтезируется путем твердофазной реакцией между Al_2O_3 и WO_3 и обладает отрицательным значением КТР ($\alpha = -1.5 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$) в интервале температур 25 – 850 °С. $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ под действием давления и температуры разлагается на AlWO_4 и WO_{3-x} с частичной потерей кислорода. Согласно диаграмме состояния Al_2O_3 и WO_3 , температуры плавления алюмовольфраматов в зависимости от стехиометрического соотношения составляют 1225 ± 25 °С. Композиты на основе оксида алюминия, полученные при 1200 °С, не имели в составе алюмовольфраматов, что, вероятно, обусловлено их плавлением.

В ходе выполнения работы методом горячего прессования были получены композиты $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Установлен фазовый состав композитов, который преимущественно был представлен: α - Al_2O_3 , моноклинным ZrO_2 , разными модификациями оксидов вольфрама, также присутствовали алюмовольфраматы $\text{Al}_x(\text{WO}_y)_z$.

Определено влияние ZrW_2O_8 на структурно-фазовое состояние керамических композитов на основе Al_2O_3 . Показано, что введение вольфрамата циркония приводит к изменению фазового состава композиции.

Определено влияние технологических параметров горячего прессования на фазовый состав керамических композитов. Увеличение температуры спекания привело к изменению фазового состава керамических композитов. В частности, в композитах, полученных при 1100 °С, присутствовали алюмовольфраматы $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ наряду с указанными выше фазами. При дальнейшем увеличении температуры спекания алюмовольфраматы не формируются. Установлено, что продолжительность изотермической выдержки влияет на фазовый состав керамических композитов. В частности, в композитах, полученных при 1150 °С, увеличение выдержки с 10 до 30 минут способствует формированию AlWO_4 , наряду с оксидом алюминия, оксидом циркония и оксидами вольфрама.

Список литературы

1. Evans J. S. O.; Mary T.A.; Sleight A.W. Negative thermal expansion materials // *Physica B: Condensed Matter*. - 1997, 241 – 243, 311 – 316.
2. Gubanov, A.I.; Dedova, E.S.; Plyusnin, P. E.; Filatov, E.Y.; Kardash, T.Y.; Korenev, S.V.; Kulkov, S.N. Some peculiarities of zirconium tungstate synthesis by thermal decomposition of hydrothermal precursors // *Thermochimica Acta*. - 2014, - V. 597. – p. 19 –26.