
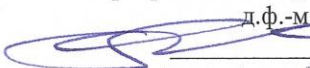


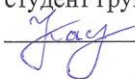
Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)
Физико-технический факультет
Кафедра прочности и проектирования

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ В ГЭК
Руководитель ООП
зав. кафедрой МДТТ, д.ф.-м.н., профессор
 В.А. Скрипняк
« _____ » _____ 2019 г.

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА БАКАЛАВРА
ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ
НАГРЕВЕ
по основной образовательной программе подготовки бакалавров
направление подготовки 15.03.03 – Прикладная механика

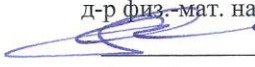
Каспарян Сергей Олегович

Руководитель ВКР
зав. каф. прочности и проектирования
д.ф.-м.н., профессор.
 С.Н. Кульков
« _____ » _____ 2019 г.

Автор работы:
студент группы № 10502
 С.О. Каспарян

Томск – 2019

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Физико-технический факультет
Кафедра прочности и проектирования

Зав. кафедрой прочности и проектирования
д-р физ.-мат. наук, профессор
 С.Н. Кульков
« ____ » _____ 2019 г.

Задание

на выпускную квалификационную работу бакалавра по направлению 15.03.03 –
прикладная механика Каспарян С.О.

1. Тема: «Исследование фазовых превращений вольфрамата циркония при нагреве».
2. Цель: получение ZrW_2O_8 методом твердофазной реакции, исследование фазовых превращений рентгенофазовым анализом.
3. Руководитель: Доктор физико-математических наук, профессор ИФПМ СО РАН Кульков Сергей Николаевич.
4. Название организации, её адрес, точные координаты, место работы руководителя:
5. (ФГБУ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, 634021, г. Томск, пр. Академический, 2/4)
6. Срок сдачи отчета на кафедре «1» июня 2019 г.,
7. Календарный план выполнения ВКР.

№	Название раздела	Срок проведения
1	Обзор и систематизация литературных и патентных данных	01.09.17-10.10.17
2	Получение вольфрамата циркония ZrW_2O_8 методом твердофазной реакции	10.10.17-30.04.18
3	Исследование фазовых превращений ZrW_2O_8 при нагреве	21.09.18-20.12.18
4	Написание ВКР	10.05.19-1.06.19

Руководитель дипломной работы  Кульков С.Н.

Консультант дипломной работы  Шадрин В.С.

Задание принял к исполнению  Каспарян С.О.

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа бакалавра на тему «Исследование фазовых превращений вольфрамата циркония при нагреве», 40 страниц, 16 рисунков, 1 таблицу, 51 источника литературы.

Исполнитель: студент Национального Исследовательского Томского Государственного Университета Каспарян Сергей Олегович.

Руководитель ВКР: Д-р. физ.-мат. наук, проф. ИФПМ СО РАН Кульков Сергей Николаевич.

Работа посвящена исследованию фазовых превращений и зависимости параметра кристаллической решетки от температуры, материала ZrW_2O_8 . ВольфраMAT циркония уникальный материал, обладающий свойством – большим изотропным отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР) в широком температурном интервале. Введение частиц ZrW_2O_8 в металлическую матрицу приведет к формированию внутренних сжимающих напряжений, вызванных различием КТР матрицы и добавки. Поля напряжений будут тормозить движение дислокаций, чем и будет достигаться упрочнение материала.

Работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературных источников.

Рассмотрена природа отрицательного КТР и общие сведения о вольфраMate циркония. Проведен обзор научных публикаций, связанных с получением ZrW_2O_8 и композиционных материалов на его основе. В работе приведены результаты морфологического, рентгеноструктурного анализа.

В ходе работы установлено, что полученный образец ZrW_2O_8 методом твердофазной реакции, в температурном интервале от 0-200°C демонстрировал, отрицательное тепловое расширение с КТР $\alpha = -9.34 \cdot 10^{-6}$. При температуре 200°C КТР вольфрамата циркония увеличивался до $\alpha = -2 \cdot 10^{-6}$, что свидетельствовало о фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$. После при температуре 450°C началось разложение ZrW_2O_8 на составляющие оксиды.

ABSTRACT

The graduation qualification work of the bachelor on the topic "The study of phase transformations of zirconium tungstate during heating." 40 pages, 16 figures, 1table, 51 sources of literature.

Author: Sergey Kasparyan, student of the Open Research Tomsk State University.

Supervisor: Sergey Kulkov, dr. phys.-mat. sciences, prof. IFPM SB RAS.

The work is devoted to the study of phase transformations and the dependence of the crystal lattice on the temperature of the material ZrW_2O_8 . Zirconium tungstate is a unique material with a negative expansion (CTE) in a wide temperature range. The addition of ZrW_2O_8 particles into the metal matrix leads to the formation of internal compressive stresses caused by the difference in CTE of matrix and additives. Fields of internal stresses will inhibit the movement of dislocations.

The work consists of introduction, 5 chapters, conclusion, list of references.

Consideration of the nature of negative CTE and general information about zirconium tungstate. Review of scientific publications related to obtaining ZrW_2O_8 and composite materials based on it. The thesis presents the results of morphological, X-ray structural analysis.

In the course of the work, it was established that the obtained ZrW_2O_8 sample using the solid-phase reaction method in the temperature range from 0 to 200°C demonstrates negative thermal expansion with CTE $\alpha = -9.34 \cdot 10^{-6}$. At a temperature of 200°C, the CTE of zirconium tungstate increased to $\alpha = -2 \cdot 10^{-6}$, which indicated the phase transition $\alpha \rightarrow \beta$. After at 450°C, the initial decomposition of ZrW_2O_8 into constituent oxides.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ	8
1.1 Синтез	8
1.2 Твердофазная реакция	8
1.3 Мягкая химическая технология	11
1.4 Золь-гель	11
1.5 Метод осаждения	12
1.6 Осаждение с последующим гидротермальным старением	13
1.7 Ударно-волновой и кумулятивный синтез	15
ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ZrW_2O_8 И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ	18
ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrW_2O_8	22
3.1. Металл – ZrW_2O_8	22
3.2. Керамика – ZrW_2O_8	24
3.3 Полимер – ZrW_2O_8	26
ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ	27
4.1 Исходные материалы	27
4.2 Механическая активация в планетарной мельнице	28
4.3 Одноосное прессование	30
4.4 Синтез вольфрамата циркония	31
4.5 Рентгенофазовый анализ ZrW_2O_8	31
ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ	33
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	37
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	38

Введение

На сегодняшний день исследование и получение новых высокотехнологичных материалов с уникальными свойствами является одним из важных направлений материаловедения и инженерно-исследовательских специальностей, в их основе лежит проявление необычных физических, химических и механических свойств. Композиция таких материалов с уже известными и хорошо изученными может привести к значительному улучшению свойств последнего, а в некоторых случаях – к появлению свойств не характерных для компонентов нового материала в отдельности.

Развитие современных технологий требует создания новых конструкционных материалов, достаточно дешевых и с высокими прочностными характеристиками. Основные механизмы упрочнения достаточно хорошо изучены и широко внедрены в производство. В современных композиционных материалах (КМ) чаще всего используется различные комбинации таких механизмов.

Однако в настоящее время традиционные пути повышения механических характеристик материалов, в основном, исчерпаны. Поэтому разработка альтернативных методов упрочнения является актуальной задачей исследования. Легирование металлов дисперсными частицами, обладающими аномальными тепловыми свойствами, позволит реализовать новый механизм упрочнения за счет разницы коэффициентов теплового расширения матрицы и упрочнителя.

Одним из важных свойств материала является его термическое расширение, характеризующее коэффициентом теплового расширения (КТР). Для большинства материалов тепловое расширение является положительным, что означает относительное увеличение его линейных размеров и объема при нагревании. Но существуют материалы, которые благодаря особым механизмам их поведения при нагревании сжимаются. В последние десятилетия были исследованы несколько семейств. Сжатие таких материалов небольшое, анизотропное и проявляется в небольших температурных интервалах. В связи с этим вольфрамат циркония ZrW_2O_8 – перспективный материал в нанокерамике, благодаря изотропному отрицательному КТР $\alpha = -8.6 \cdot 10^{-6} \text{ C}^{-1}$ по литературным данным, в широком температурном диапазоне от -273 до 770°C . Ранее было исследовано, что методы получения, продолжительность механической активации, повышение температуры, время выдержки материала, влияют на структуру и свойства материалов. Вольфрамат циркония получают различными методами такими как – твердофазной реакцией, гидротермальным синтезом, методами «мягкой» химии, к которым относятся золь – гель метод, а также

химическим осаждением. Твердофазная реакция, протекает между веществами-источниками вольфрама и циркония.

Основное применение вольфрамат циркония является – получение материалов с уникальным комплексом свойств, так называемых материалы нового поколения. Практическое использование материалов, содержащих ZrW_2O_8 , подразумевает продолжительную работу в широком диапазоне температур и различных условий воздействия. На конечные свойства композитов так же будет влиять аномальное тепловое поведение. Введение в материал дисперсных частиц ZrW_2O_8 , приведет к его упрочнению, благодаря возникающим внутренним сжимающим напряжениям на границе раздела фаз за счет разницы КТР исходных компонентов. Наличие в структуре жестко связанных между собой октаэдров ZrO_6 и тетраэдров WO_4 объясняет природу уникального поведения материала, которые с повышением температуры поворачиваются относительно друг друга, инициируя сжатие материала. Вольфрамат циркония находит применение в технологии получения материалов нового поколения с уникальным комплексом свойств. Основными требованиями, предъявляемыми к таким материалам, продолжительная работа в экстремальных условиях и высокая прочность. Практическое использование материалов, содержащих вольфрамат циркония, подразумевает продолжительную работу в различных условиях, в том числе под действием температуры.

Ключевые слова: Вольфрамат циркония, твердофазная реакция, механическая обработка, коэффициент теплового расширения, фазовый переход.

ГЛАВА 1. ВОЛЬФРАМАТ ЦИРКОНИЯ

1.1 Синтез Вольфрамата циркония ZrW_2O_8

Существуют различные методы синтеза ZrW_2O_8 . Данные методы можно разделить на две основные части; твердый (методы реакции состояния) и влажные химические методы. В этих двух основных темах, существуют различные методы производства, которые могут быть перечислены как: 1) Твердофазные реакции 2) Прямой синтез из оксидов 3) Прямой синтез солей 4) Мокрая химическая технология 6) Золь-гель 7) Метод осаждения. Осаждение с последующим гидротермальным старением. Прекурсоры, полученные прямым синтезом из оксидов, прямой синтез из соли и золь-гель-метод требуют термообработки для кристаллизации при температурах выше $1100^{\circ}C$. При приближении к своей точки плавления, можно ожидать увеличение размеров частиц ZrW_2O_8 в конечных продуктах. Действительно, размер частиц микрометра никогда не сообщался в тех случаях, когда эти методы были использованы. Напротив, осаждение, гидротермическое старение и некоторые модифицированные золь-гель-методы позволяют повысить кристаллизацию прекурсоров при температуре до $600^{\circ}C$. Сохранение размеров частиц предшественника и их распределения были ключом к производству однородного распределения субмикронных частиц [1].

1.2 Твердофазная реакция

Твердофазная реакция протекает с участием твердых продуктов или реагентов в гетерогенных системах с формированием самостоятельной фазы. Твердофазная реакция осуществляется, как правило, при высокой температуре (до $1700^{\circ}C$), что связано с необходимостью диффузии исходных компонентов в реакционную зону. Известно, что диффузия в твердых материалах протекает достаточно медленно и для активации взаимодействия между ZrO_2 и WO_3 , необходимо сообщить некую энергию путем наращивания температуры (нагрева) вещества. При более высоких температурах диффузия протекает быстрее и, соответственно, скорость твердофазной реакции выше. В ходе термического разложения побочные продукты удаляются в газовую фазу.

Порошок ZrW_2O_8 получают твердофазной реакцией между диоксидом циркония и оксидом вольфрама в стехиометрическом соотношении (1:2). Синтез порошка включает в себя измельчение исходных компонентов, нагрев полученной смеси выше $1105^{\circ}C$, с

последующей закалкой. Закалка является необходимым условием при синтезе вольфрамата циркония, чтобы избежать разложения полученного ZrW_2O_8 на исходные оксиды WO_3 и ZrO_2 . Согласно диаграмме состояния, диапазон стабильности вольфрамата циркония от 1105 – 1257°C.

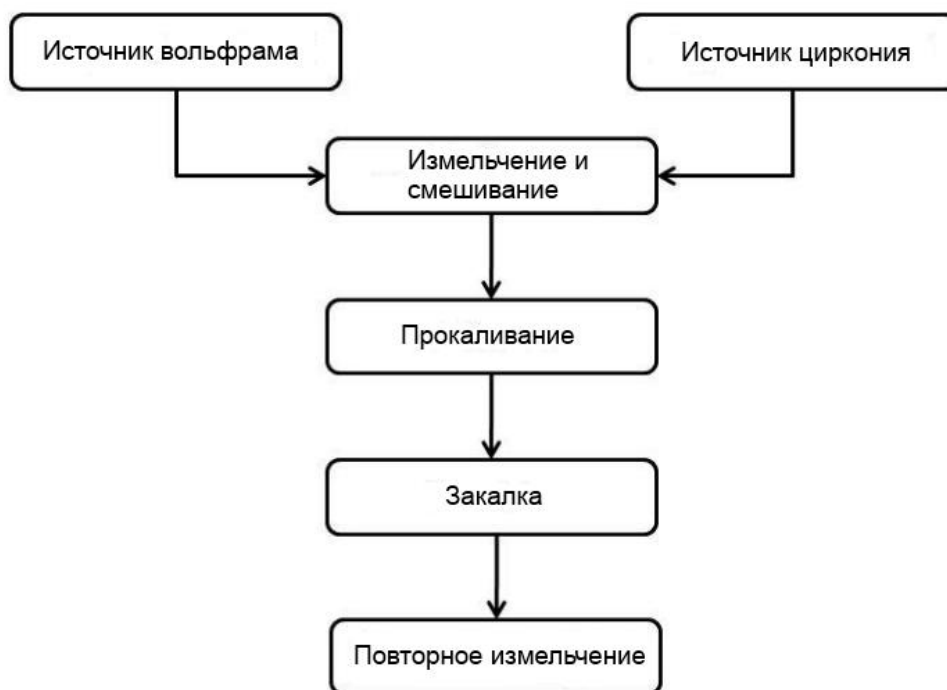


Рисунок 1 – Алгоритм проведения твердофазной реакции.

Традиционно считается, что монофазный вольфрамат циркония формируется при температуре выше 1110°C, и что при указанной температуре в полученном порошке будут присутствовать примеси в виде ZrO_2 и WO_3 . Так же было установлено, что для получения вольфрамата циркония высокой чистоты требуется синтез при температуре свыше 1150°C. С увеличением продолжительности изотермической выдержки происходит формирование более чистого вольфрамата циркония, а увеличение температуры приводит к повышению теоретической прочности образцов. Средний размер частиц порошка ZrW_2O_8 , полученный твердофазной реакцией, составляет 1,3 микрометров. Такой результат достигается благодаря высокотемпературному отжигу. Однако, использование многократных, повторяющихся, кратковременных нагреваний совместно с последующим измельчением порошка позволяет значительно уменьшить средний размер частиц до 700 нм [5].

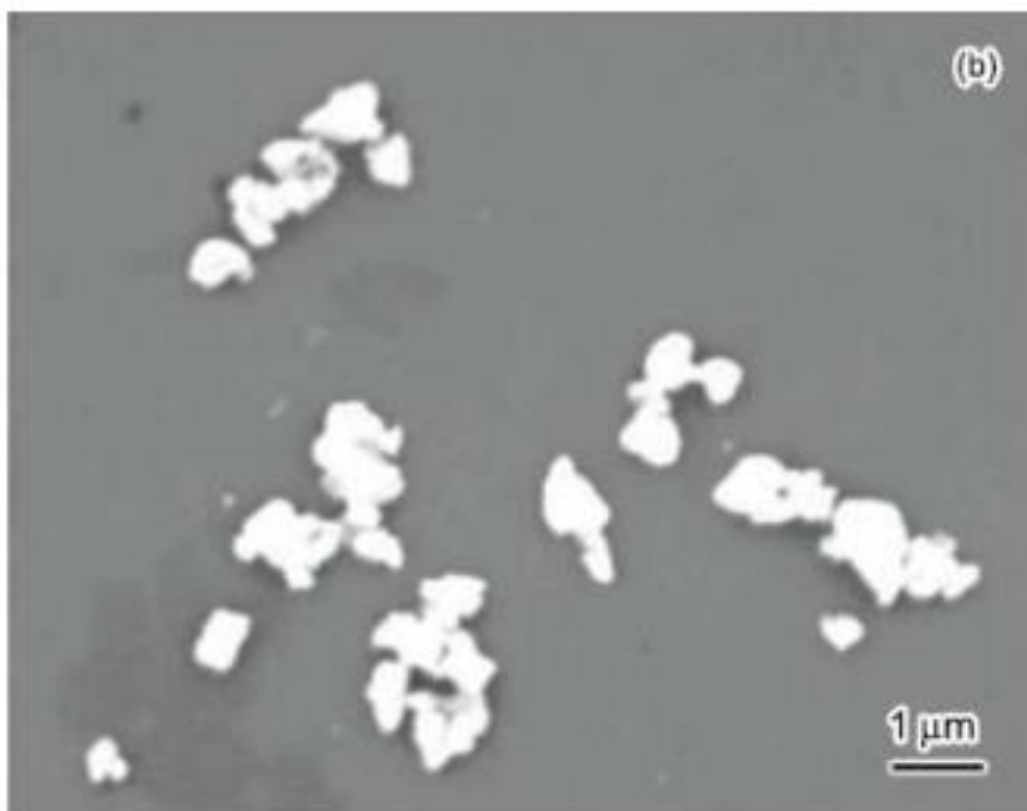


Рисунок 1.1 – РЭМ изображение ZrW_2O_8 , полученного твердофазной реакцией между оксидами циркония и вольфрама.

Метод твердофазной реакции включает в себя возможность получения большого количества ZrW_2O_8 , что разумеется предпочтительно реализации в промышленном производстве. Отметим что: спекание посредством твердофазной реакции - является достаточно экологичным и безотходным. Недостатки включают в себя: необходимость применения высоких температур спекания для активации реакции между оксидами циркония и вольфрама.

WO_3 и ZrO_2 используются в качестве источников вольфрама и циркония, соответственно. Все исследования показывают, что ZrW_2O_8 может быть получен из стехиометрической смеси ZrO_2 и WO_3 . Как правило, механически или вручную частицы оксида грунта помещают в платиновый тигель, а затем различают применяются процедуры термообработки. Graham синтезировал кубический ZrW_2O_8 впервые в 1959 году, применяя процедуру при $1200^\circ C$, за которым следует этап гашения. В то время как Kameswari и коллеги применяли тот же метод, но в течение 18 часов с прерывистым тушения и повторной перегонки, есть и другой метод, в котором порошки прокаливали при температуре $1300^\circ C$ в течение 2 часов.

После чего сопровождалось снижением температуры до 1230°C со скоростью $0,5^{\circ}\text{C} / \text{h}$ и тушением с определенным шагом данной температуры. Используя стадию сухого прессования для получения смеси WO_3 и ZrO_2 . Отжиг гранул проводили при температуре около 1200°C

1.3 Методы «мягкой» химии

Чтобы преодолеть недостатки твердофазных реакций, химические методы, которые представляют собой золь-гель, осаждения и гидротермических методов. В этих методах реагенты смешивают. Хотя гомогенность смешения на уровне атомов может быть достигнута в решении, существуют определенные недостатки, которые будут описаны в следующих разделах [2], [9].

1.4 Золь-гель метод

Золь-гель-метод можно описать как синтез неорганических материалов из коллоидных растворов, образующихся при гидролизе алкоксидов металлов. В начале раствор действует как предшественник структуры сети (гель), который содержится как в жидкой фазе, так и в твердой фазе. Исходные химические вещества определяют свойства конечного продукта. Используемые золь-гель-методы можно разделить на два основных класса; гидролитический золь-гель и не гидролитический золь-гель. Некоторые из недостатков твердотельных методов, можно преодолеть используя метод золь-гель. Эти преимущества могут быть перечислены как; 1) Гомогенность, достигнутая на атомном уровне, 2) Простота контроля за ростом и зарождением первичных частиц, 3) Устранение этапов многократного шлифования и повторного нагрева. Наблюдаемые размеры частиц обычно находились в диапазонах микрометров, среди продуктов, полученные из золь-гель-растворов, которые имели рН предшественника, указывает на то, что рН будет важным параметром во взаимодействии химии смешивания, которые используют в влажных химических методах. Наименьшие зарегистрированные частицы ZrW_2O_8 были полученные при 450°C . Однако важно отметить, что они использовали не гидролитический золь-гель-метод, в котором исходные химические вещества были

токсичными, а использование инертного газа было необходимо в растворе стадии подготовки [3], [9].

1.5 Метод осаждения

Химическими веществами, используемыми в методе осаждения, были АМТ и ZrOC как источники вольфрама и циркония. Помимо преимуществ, сходных с преимуществами золь-гель-метода, существуют некоторые дополнительные преимущества, которые могут быть даны следующим образом; 1) Термической обработки и длительности кристаллизации. 2) Могут контролироваться размеры частиц, размерные распределения и морфологии с лучшей точностью. Можно утверждать, что из-за низких значений рН, достижимых в предшественниках, диффузионные расстояния между W в ионах Zr в осадках уменьшаются, так что становится возможным кристаллизовать ZrW_2O_8 при низких температурах, таких как 600°C . Хотя метод осаждения синтезирует быстрее по сравнению с не гидrolитическим золь-гель методом, длительное время старения (1-3 недели) и использование, высоких температур, которые являются важнейшими недостатками. В литературе старение в гидротермальных условиях предложено уменьшить старение длительности, необходимые в методе осаждения [7].

1.6 Осаждение с последующим гидротермальным старением

Гидротермальные условия, которые могут быть созданы в сосудах под давлением, широко используется в синтезе монокристаллических частиц керамики из - высокотемпературных водных растворах. С помощью высокой температуры и давления, кристаллизация может быть инициирована, в то время как твердый предшественник фазы остаётся в маточном растворе, который может быть получен в окружающей среде до гидротермического кондиционирования. В последнее время многие исследования, в которых производство субмикронного размера ZrW_2O_8 достигается за счет использование метода гидротермического старения с более низким временем старения. В этих методах процедура почти такая же, как в методе осаждения, за исключением того, что полученный раствор подают в гидротермальный сосуд, а затем кипятят с обратным холодильником температура ниже 100°C для длительной продолжительности. Результирующие частицы

как сообщается, попадают, нанородо-подобную морфологию. Блок-схема последовательности операций модифицированный процесс старения присутствует.

Исходные химические вещества были выбраны из ZrOC или ZrON, а также АМТ или вольфрамата натрия (NaT). После объединения водных растворов источников Zr и Jn; би смесей обычно перемешивали в течение некоторого времени до того, как добавляли различные кислоты при различных концентрациях. Гидротермальное старение готовых растворов продолжалось от 1 до 72 часов между 160 и 200°C. XRD-шаблоны фильтрованные продукты показали кристаллический порошок-предшественник, который идентифицирован как $ZrW_2O_7(OH)^2(H_2O)^2$ можно получить в описанных условиях. На с другой стороны, прокаливание при 300-650°C все еще необходимо для изоморфной фазы переход к кубическому ZrW_2O_8 . Без исключения во всех этих исследованиях показали, что кристалличность конечных продуктов сильно зависит от кислоты концентрация, используемая в предшественнике. Поскольку концентрации кислоты были, предшественники оставались аморфными и кристаллы ZrW_2O_8 не могли можно получить даже после термообработки. И наоборот, слишком высокая кислота концентрации ограничивали кристаллизацию предшественников. В дополнение, недавно было обнаружено, что тип кислоты может влиять на морфологии конечных частиц. Однако наблюдалась кристаллизация будет намного быстрее в случае добавок HCl.

Чаще всего это оксид циркония ZrO_2 и оксид вольфрама WO_3 . Частицы оксидов смешивают и подвергают термической обработке. Синтез вольфрамата циркония проводился нагревом смеси оксидов вольфрама (WO_3) и циркония (ZrO_2) до 1200°C, с последующей закалкой.

В качестве исходных компонентов используют растворы оксихлорида циркония, натрия вольфрамвокислого, соляной кислоты в дистиллированной воде Водный раствор $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ в количестве 25 мл (0.5 М) смешивают с 25 мл $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (0.25 М), затем постепенно добавляют раствор соляной кислоты по 25 мл, различной концентрации (0.4 М, 0.7 М, 1.4 М, 2.5 М). Приготовленный раствор в объеме равного 150 мл тщательно перемешивают при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении. Для осуществления гидротермальной реакции полученную суспензию помещают в стальной автоклав с тефлоновым вкладышем и ставят в печь. Производят нагревание в воздушной атмосфере, при давлении 2 атм и температуре 430К. Продолжительность гидротермальной реакции составляет около 11 часов. После выключения печи стальной автоклав охлаждают до комнатной температуры. Полученный прекурсор подвергают фильтрации, после чего многократному промыванию дистиллированной водой и сушке (при комнатной температуре на воздухе при температуре 400К).

После чего синтезируют из полученного прекурсора, нанокристаллический порошок вольфрамата циркония (ZrW_2O_8) путем термического разложения прекурсора $ZrW_2O_7(OH, Cl)_2 \cdot 2H_2O$ в воздушной атмосфере при температуре 800К в муфельной печи. Длительность изотермической выдержки составляет 1 час, скорость нагрева до температуры термического разложения 95К/час. Полученный наноразмерный порошок вольфрамата циркония имеет средний размер вытянутых частиц в поперечном направлении не более 15 нм, в продольном - 0.5 мкм.

Основными параметрами гидротермального синтеза, определяющими кинетику процессов и свойства получившихся продуктов, являются: 1) начальное значение pH среды 2) продолжительность 3) температура синтеза 4) давление в системе. Синтез осуществляется в автоклавах (герметичные стальные цилиндры, которые могут выдерживать как высокие температуры, так и давления в течение длительного времени). Получение вольфрамата-циркония включает в себя синтез прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ с последующим его разложением до кубической модификаций ZrW_2O_8 при относительно низких температурах. Будучи полученные свойства порошка ZrW_2O_8 сильно зависят от свойств прекурсора. Установлено, что сильное влияние на морфологию порошка ZrW_2O_8 оказывает сильное влияние тип кислоты, кислотность раствора и продолжительность теплового воздействия. Для получения ZrW_2O_8 необходимо использовать только азотную HNO_3 и соляную HCl кислоты, так как они обеспечивают хорошую кристаллизацию порошка. Уменьшение размера частиц порошка ZrW_2O_8 напрямую зависит от увеличения концентрации кислоты при получении прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Продолжительный нагрев (300 – 500 часов) способствует более однородному распределению частиц по размерам, вызванному рекристаллизацией данного прекурсора, которая инициирована некоторой растворимостью $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в кислой среде. Порошок ZrW_2O_8 , полученный с добавлением HCl и HNO_3 , состоит из частиц вытянутой формы, рисунок (1).

Чтобы получить монодисперсные порошки добавляют: HCl и HNO_3 , что влияет на форму частиц. Так, в зависимости от соотношения $[HCl]:[H_2SO_4]$ конечный порошок состоял из частиц двух видов: 1) кистевые (brush-like) 2) прямоугольные вытянутые с заостренными краями. Размер вытянутых частиц в среднем составил около 10 – 15 нм в ширину и около 500 нм в длину. При добавлении спирта можно избежать агломерации частиц порошка в процессе синтеза [3], [10].

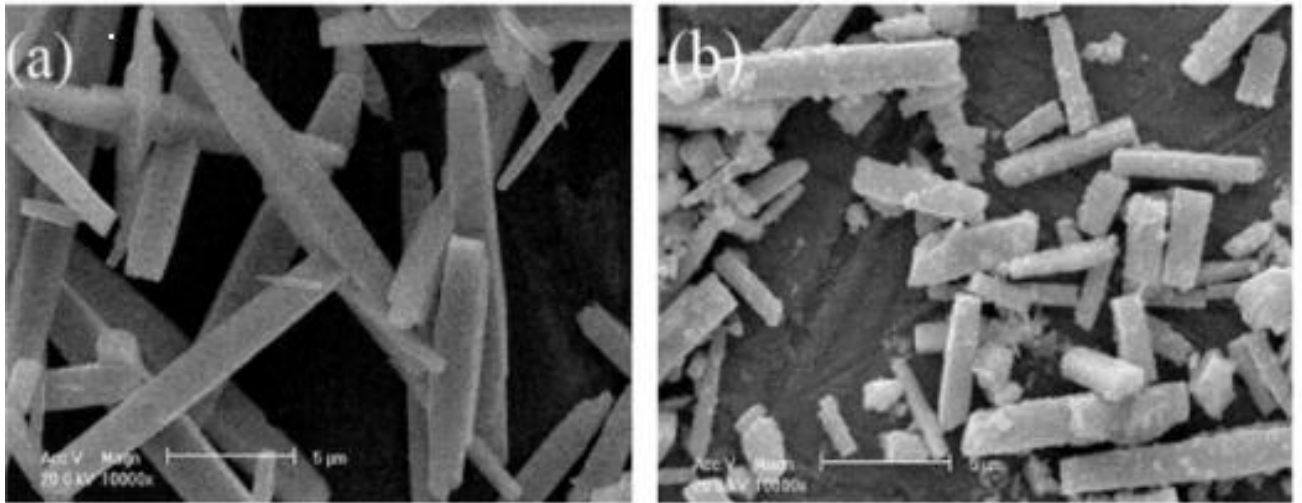


Рисунок 1.2 – РЭМ изображение порошка ZrW_2O_8 , полученного при добавлении HCl и HNO_3 .

Главными достоинствами синтеза вольфрамата циркония с помощью гидротермального синтеза является

- 1) высокая степень гомогенности прекурсора
- 2) для формирования монокристаллов вольфрамата циркония требуются невысокие температуры

К недостаткам можно отнести:

К недостаткам можно отнести:

- 1) дороговизну оборудования
- 2) длительность синтеза
- 3) большой объем перерабатываемых материалов.

1.7 Ударно-волновой и кумулятивный синтез

Ударно-волновой синтез. Ударно-волновым методом наночастицы получают в плазме, которая образовалась в процессе взрыва бризантных взрывчатых веществ (ВВ) во взрывной камере (детонационной трубе). Ударно-волновое взаимодействие на материал зависящее от мощности и типа взрывного устройства осуществляется за очень короткий промежуток времени (десятые доли микросекунд) при температуре около 3000K и давлении в несколько десятков гектопаскалей. При этих условиях возможен фазовый переход в веществах образованный упорядочиванием диссипативных наноразмерных структур. Ударно-волновой метод более эффективен для материалов, у которых синтез

осуществлялся при высоких давлениях, например, порошков алмаза, или кубического нитрата бора и других.

При взрывном превращении конденсированных ВВ с отрицательным кислородным балансом (смесь тротила и гексогена) в продуктах реакции присутствует углерод, из которого и образуется алмазная дисперсная фаза с размером частиц порядка 4-5 нм. Подвергая ударно-волновому воздействию от заряда ВВ пористые структуры различных металлов и их солей, гели гидроксидов металлов, можно получать нанопорошки оксидов Al, Mg, Ti, Zn, Si и другие. Достоинством метода ударно-волнового синтеза является возможность получения нанопорошков различных соединений не только обычных фаз, но и фаз высокого давления. Вместе с тем практическое применение способа требует специальных помещений и технологического оборудования для проведения взрывных работ.

В ударной волне происходит сжатие и прогрев высокопористого металла или протекают реакции разложения исходного соединения до оксида с последующей стабилизацией оксидных фаз. После выхода ударной волны на свободную поверхность исходного вещества материал разлетается в газовую атмосферу взрывной камеры или в жидкий охладитель.

Кумулятивный синтез - новый способ синтеза основан на столкновении высокоскоростных пучков частиц-реагентов, которые формируются в результате детонации кумулятивных зарядов с порошковыми облицовками. Интересно что этот метод (а по сути, новая технология) позволяет использовать широкий спектр химических элементов и их композиций, включая совмещение тяжелых и легких элементов, что было невозможно в рамках известных динамических методов, и обладает уникальной возможностью управлять параметрами состояния взаимодействующих систем простым изменением угла раствора смесевой облицовки.

Характерной особенностью кумулятивного взрыва является косое соударение, ускоренных с помощью взрыва, металлических пластин (плоский вариант) или взрывное обжатие осесимметричных металлических оболочек, являющихся в обоих вариантах облицовками кумулятивной выемки. При изготовлении облицовки кумулятивного заряда из пористого материала, в частности, из порошковых смесей, реализуемые при обжатии пористых облицовок высокие уровни давления и температуры открывают перспективы для осуществления как фазовых переходов в материале, так и для синтеза новых, в том числе неравновесных структур, отличных от исходного материала. Вместо компактной кумулятивной струи образуется разуплотненный поток частиц материала, облицовки, который может быть использован для нанесения покрытия на преграду-подложку.

Помимо, было обнаружено, что при взаимодействии кумулятивного потока частиц с поверхностью мишени также могут образовываться новые фазы. Отмеченные физико-химические превращения в кумулятивных течениях, как на стадии схлопывания кумулятивной облицовки, так и на стадии соударения кумулятивного потока частиц с преградой, могут быть объединены одним термином - кумулятивный синтез. Одним из возможных направлений исследований кумулятивного синтеза является использование зарядов с кумулятивной выемкой без облицовки. Подразумевается, что порошки – предшественники, из которых должно быть синтезировано соединение, равномерно распределены в объёме заряда. Более высокий, чем при взрыве, уровень давлений и температур должен будет реализовываться при захлопывании кумулятивной выемки. В данной работе представлены результаты экспериментальной апробации осуществления кумулятивного синтеза в таких кумулятивных устройствах, в которых исследуемые смеси расположены не в кумулятивной облицовке, а равномерно распределены по всему объёму заряда ВВ (композиционные взрывчатые материалы – КВМ).

В настоящее время проводятся попытки синтезировать вольфрамат циркония этим методом.

Таким образом, получение порошка вольфрамата циркония возможно несколькими способами, каждый из которых имеет свою область применения, преимущества и недостатки.

ГЛАВА 2. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ZrW_2O_8 И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Вольфрамат циркония ZrW_2O_8 , полученный нагревом смеси оксидов вольфрама WO_3 и циркония ZrO_2 , представляет собой кристаллическую кубическую модификацию, нестабильную при комнатной температуре. Согласно опубликованной в 1967 году диаграмме состояния, представленной на рисунке 1.3, ZrW_2O_8 стабилен в диапазоне температур от 1105 до 1257°C [20]. Метастабильного состояния при комнатной температуре можно добиться проведением закалки. Нагрев вольфрамата циркония приводит к распаду соединения на составляющие оксиды вольфрама (VI) и циркония (IV).

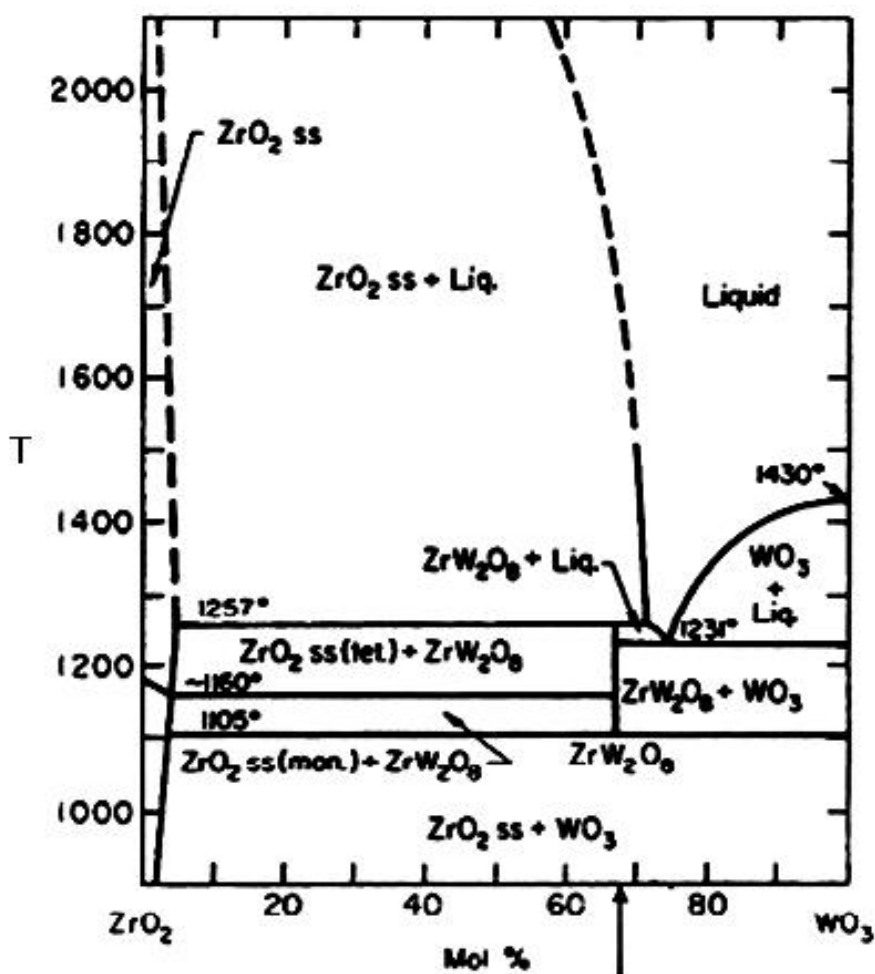


Рисунок 1.3 – Диаграмма состояния $ZrO_2 - WO_3$ [20].

Кристаллическая структура α - ZrW_2O_8 при комнатной температуре приведена на рисунке 1.4. В нее входят октаэдры ZrO_6 и тетраэдры WO_4 . Каждый октаэдр ZrO_6 соединен с шестью тетраэдрами WO_4 , тогда как тетраэдры соединены только с тремя октаэдрами и имеют по одному несвязанному атому кислорода [20].



Рисунок 1.4 – Кристаллическая структура α - ZrW_2O_8 при комнатной температуре.

Множество материалов под воздействием определенных температуры и давления претерпевают фазовые превращения. Вольфрамат циркония не является исключением. Главным образом выделяют три фазы, в каждой из которых коэффициент температурного расширения различен (таблица 1.1).

Таблица 1.1. КТР различных фаз ZrW_2O_8 [21, 22, 23,24]

Фаза	Значение КТР ($\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)	Температурный диапазон ($^{\circ}\text{C}$)
γ - ZrW_2O_8	-1,0	-253 – 27
α - ZrW_2O_8	-8,9	-253 – 157
β - ZrW_2O_8	-4,7	157 – 677

α - ZrW_2O_8 [25,26,27,28] и β - ZrW_2O_8 [25,26] имеют кубическое строение решетки. Анализ статей [31, 25, 27, 28] показал, что γ - фаза может иметь как тригональную (γ_t), так и орторомбическую решетку (γ_o).

Фазовый переход α - β происходит при температуре около 150°C (рисунок 1.5) и заключается в разориентации тетраэдров WO_4 , которые до начала фазового перехода были ориентированы одинаково определенным образом.

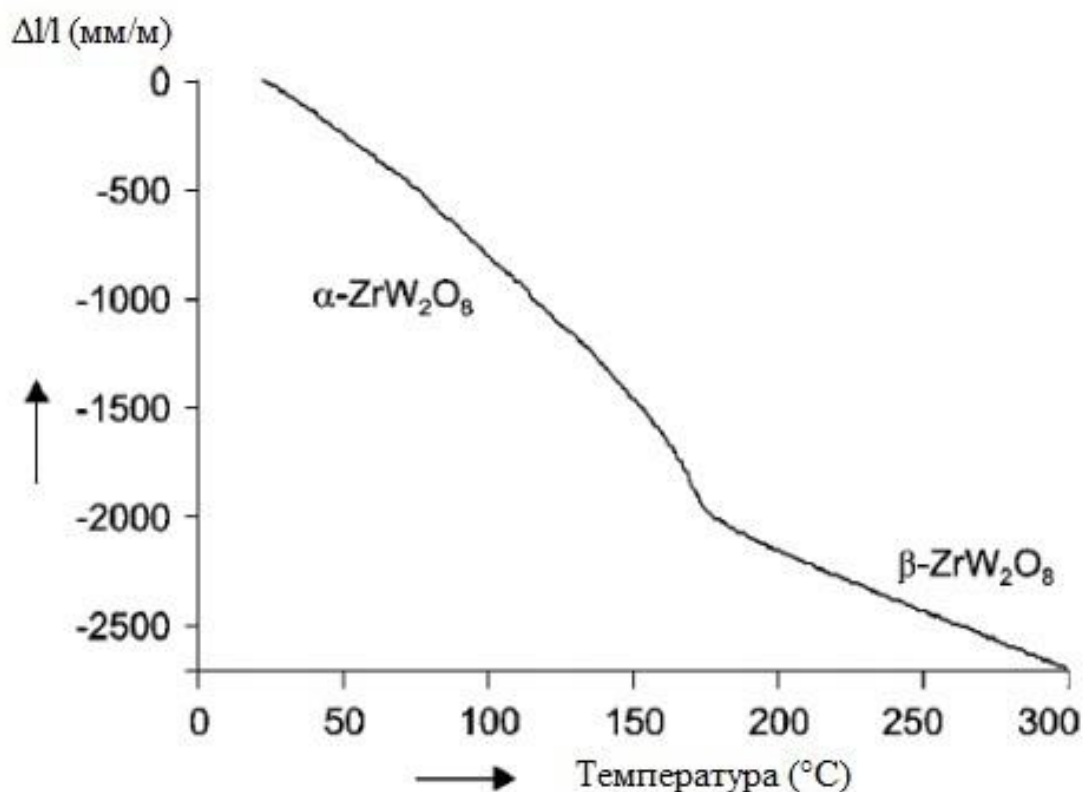


Рисунок 1.5. Отрицательное термическое расширение в момент фазового перехода α - β [25].

При комнатной температуре α - фаза стабильна при значении давления $0,21$ ГПа. Свыше этого давления происходит фазовый переход α - γ_o [25, 27, 29, 30]. В работе [25] было показано, что до 20% частиц могут перейти в γ_o - фазу при прессовании чистого α - ZrW_2O_8 под давлением 750 МПа [42,43,44]. Процесс фазового перехода сопровождается относительным уменьшением объема на 5% . После снятия давления γ_o - фаза метастабильна. Абсолютное значение КТР этой фазы существенно ниже, чем у α - и β - ZrW_2O_8 . При температурах от 120°C метастабильная γ -фаза переходит обратно в α -фазу.

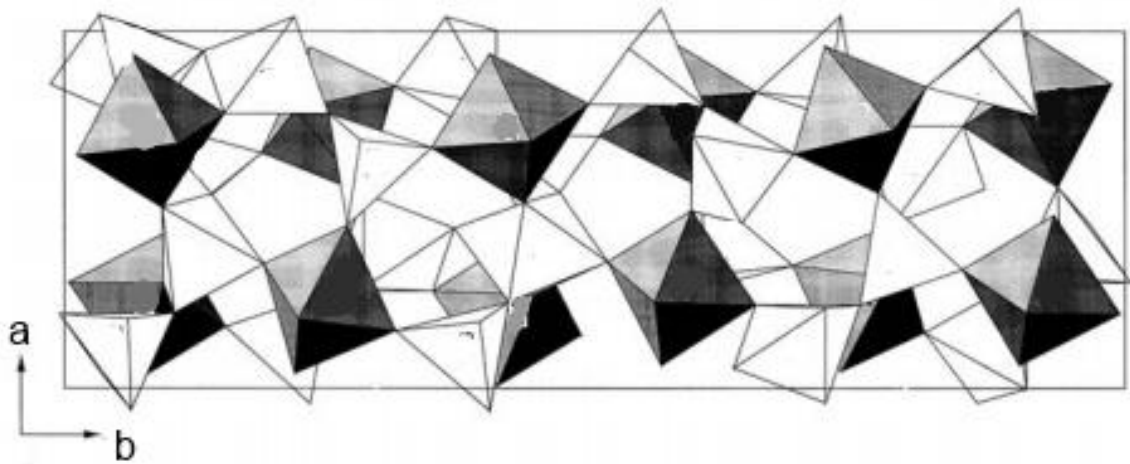


Рисунок 1.6. Кристаллическая структура γ - ZrW_2O_8 [19].

В аморфное состояние ZrW_2O_8 переходит под давлениями от 1,5 до 3,5 ГПа. Чтобы повторно вызвать кристаллизацию требуется температурная обработка при 600°C. Свыше 4,5 ГПа и 800°C существует новая фаза, названная тригональным ZrW_2O_8 (γ_t) [29].

Фазовые переходы важны в применении вольфрамата циркония для изготовления композитов, так как каждая фаза имеет различный КТР. Во время спекания или закалки можно ожидать возникновения на границах раздела зерен условий для образования аморфной фазы или γ_t - фазы, которая может быть переведена в исходное состояние надлежащей температурной обработкой.

ГЛАВА 3. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ZrW_2O_8

Влияние ZrW_2O_8 на структуру, физические и механические свойства металлов, керамики и полимеров.

В настоящее время в этой области изучения композиционных материалов на основе ZrW_2O_8 исследуются материалы следующего типа:

- металл – ZrW_2O_8 (в большинстве случаев $Cu - ZrW_2O_8$);
- керамика – ZrW_2O_8 , в большинстве случаев $ZrO_2 - ZrW_2O_8$, $SiC - ZrW_2O_8$, $SiO_2 - ZrW_2O_8$;
- полимер – ZrW_2O_8 .

3.1. Металл – ZrW_2O_8

Поводом для создания композита Металл – ZrW_2O_8 , был отрицательный коэффициент теплового расширения ZrW_2O_8 работающий в широком диапазоне температур. Таким образом вольфрамат циркония в роли наполнителя был внедрен в металлическую матрицу. Такое решение позволит создать композиционный материал с очень низким коэффициентом термического расширения, для использования, например, в оптике, космических конструкциях, электронике и других областях. Из литературных источников можно выделить следующее, что полученные композиты $Cu - ZrW_2O_8$ [14, 15] сочетают в себе высокую теплопроводность меди и низкое термическое расширение, благодаря влиянию вольфрамата циркония. Композиционные материалы $Cu - ZrW_2O_8$ изготавливались методом горячего изостатического прессования. На рисунке 1.7 приведено РЭМ изображение поверхности горячепрессованного образца.

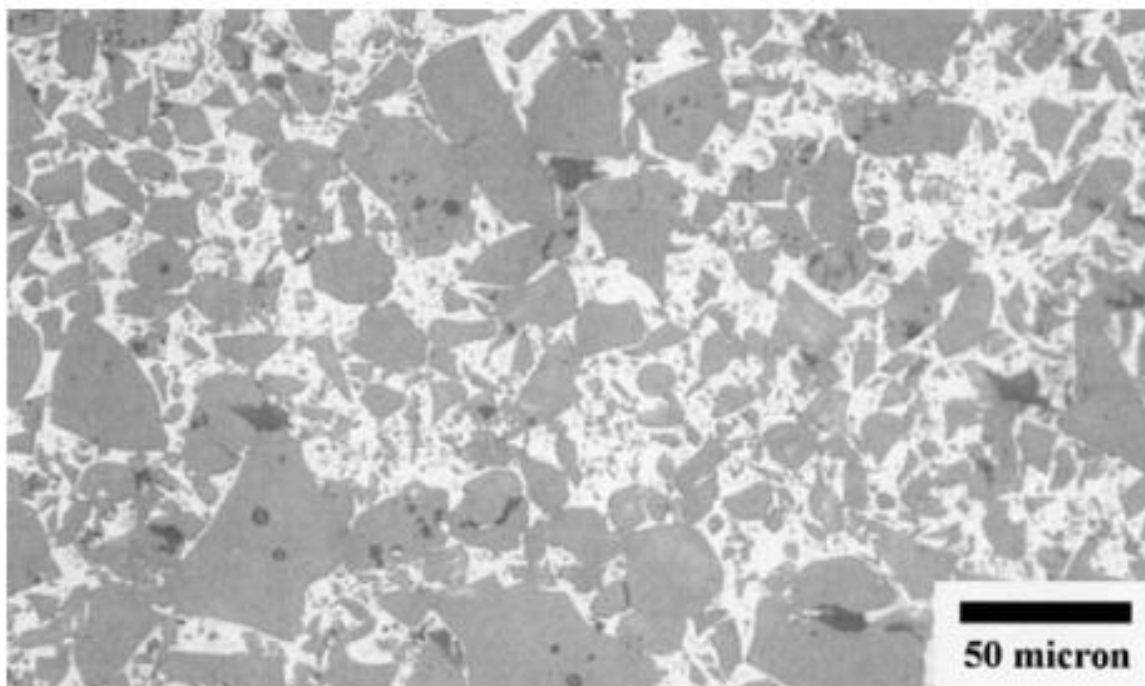


Рисунок 1.7 – РЭМ изображение поверхности композита
Cu – ZrW₂O₈ [12]

Под действием давления 100 МПа и температуры 500°C между спекаемыми компонентами происходили реакции, продуктами которых стали оксиды меди циркония и вольфрама. Часть α -ZrW₂O₈ претерпевает фазовый переход и образуется γ -фаза. В связи с этим реальное значение коэффициента теплового расширения, который составил от $5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в зависимости от объемного содержания составляющих компонентов, оказалось значительно больше, чем предполагалось [38,40]. Несовпадение КТР медной матрицы и керамики достаточно, чтобы вызвать необходимые условия для инициации фазового перехода. При дальнейшем нагреве γ -ZrW₂O₈ переходит в α - или β -фазу, что сопровождается увеличением объема на 5 %.

Пример использования алюминия в качестве металлической матрицы представлен в работе [16]. Композит с добавкой 50 об. % вольфрамата циркония, полученного твердофазной реакцией между оксидами, изготавливали методом горячего литья под давлением. В качестве металлической матрицы использовали чистый алюминий (99.99 %).

Изображение поверхности изготовленного композита представлено на рисунке 1.8. Вольфрамат циркония представлен белыми включениями.

Рентгенофазовый анализ изделий показал наличие γ -фазы, образовавшейся из-за напряжений, вызванных несоответствием теплового расширения матрицы и включений. Наличие γ -фазы привело к серьезным колебаниям КТР композитов. Поэтому от нее было

решено избавиться надлежащей температурной обработкой. В результате, были получены композиционные материалы с изотропным КТР в диапазоне температур от 20 до 250°C.

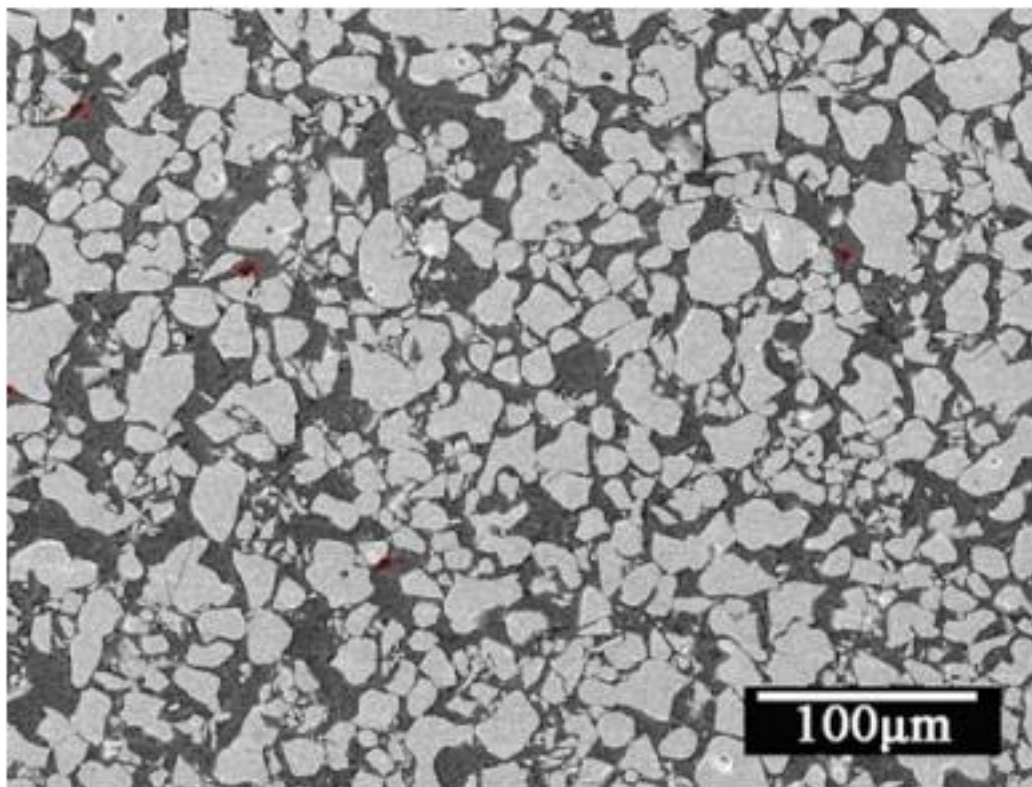


Рисунок 1.8 – Изображение поверхности образца композита
Al – ZrW₂O₈ [16]

В другом исследовании [19] композиционные материалы с содержанием вольфрамата циркония 25 вес. % получали спеканием под воздействием импульсного электрического тока.

3.2. Керамика – ZrW₂O₈

Одними из важнейших компонентов современной технической керамики являются оксиды алюминия, циркония. Керамическим материалам свойственны исключительное разнообразие свойств, доступность сырья, низкая энергоемкость технологий, экологичность производства, и др. Керамика является одним из наиболее перспективных

материалов конструкционного и инструментального назначения и применяется в машиностроении, авиационной и космической технике.

Хотя коэффициент термического расширения керамики мал, эту проблему можно решить созданием композиционного материала керамика- ZrW_2O_8 [50,51] и тем самым решить ещё одну проблему которая возникает в условиях повышенных температур или при серьезных температурных флуктуациях что влечет за собой изменение размеров изделия достаточно большого значения.

Далее будут рассмотрены основные способы получения таких композиционных материалов.

Спекание. В первом, самом простом случае, производство композиционного материала ведется смешиванием его компонентов до более или менее однородной массы с последующим спеканием. В случае композита $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ промышленный оксид [48,49,50] циркония смешивали с вольфрамом циркония, полученным различными способами, в различных пропорциях. Коэффициент теплового расширения в результате был тем меньше, чем больше была объемная доля вольфрама циркония. В некоторых случаях вводилось небольшое количество оксида алюминия (Al_2O_3) в качестве катализатора спекания, что привело к увеличению плотности образца с незначительным влиянием на КТР [29, 32, 33]. Другим примером может послужить получение пористой керамики $SiC - ZrW_2O_8$ [36].

In situ реакция. В качестве альтернативы предыдущему методу выступает проведение *in situ* реакции между ZrO_2 и WO_3 . Сначала происходит образование вольфрама циркония, а затем начинается спекание между ZrO_2 и ZrW_2O_8 . В результате, варьируя массовое отношение оксида циркония и вольфрама, получили образцы с положительным, околонулевым и отрицательным коэффициентом теплового расширения. При получении изделия с околонулевым ($0,65 \cdot 10^{-6} K^{-1}$) значением КТР весовое отношение $ZrO_2:WO_3$ составляло 2,5:1. Композиты, изготовленные с помощью этого метода, в отличие от традиционного спекания, обладают меньшей пористостью и меньшими значениями КТР [31,34].

SPS (*Spark Plasma Sintering*) или спекание в разряде плазмы. Установка для SPS включает импульсный генератор постоянного тока, установку для одноосного прессования и вакуумную камеру. Электрический ток обеспечивает равномерный и быстрый нагрев порошка, благодаря чему размер зерен не увеличивается, как при длительной температурной обработке, а также обеспечивается быстрое и равномерное спекание. В результате можно получить изделия без пор при более низких температурах и

за более короткий промежуток времени, чем при использовании метода традиционного спекания [36].

В работе Канамори (Kanamori) и его коллег для спекания образца $\text{SiO}_2 - \text{ZrW}_2\text{O}_8$ было достаточно 10 минут при температуре 650°C . Так как в объемном отношении преобладал вольфрамат циркония КТР полученных образцов был отрицателен [28].

3.3. Полимер – ZrW_2O_8

Полимеры – достаточно привлекательный вид материалов, так как они химически инертны и достаточно дешевы. Получить полимеры достаточно легко методом формовки или литья. Этот класс материалов может проявлять широкий спектр физических свойств, начиная от различной твердости изделий, заканчивая возможностью выступать в роли изолятора или суперпроводника. Модификация свойств полимера производится сополимеризацией мономеров с различными свойствами или включениями материалов наполнителей, которые не являются частью цепи полимера. При введении небольшого количества специально подобранного наполнителя сохраняются исходные свойства полимера и проявятся ранее недоступные для этого материала.

Однако большинство полимеров проявляют большой положительный КТР, что может стать серьезным барьером, когда полимеры используются в качестве покрытий или в других областях, где важно сохранение размеров. Эту проблему предлагается решить путем создания на их основе композитов с контролируемым коэффициентом теплового расширения. Основными проблемами, с которыми сталкиваются исследователи в этой области, являются получение достаточно малых частиц вольфрамата циркония. Традиционные методы измельчения в шаровых мельницах могут привести к аморфизации ZrW_2O_8 или к образованию γ -фазы.

Композиционные материалы были получены введением частиц вольфрамата циркония размером порядка 18 мкм в эпоксидную смолу, полиэстер, что привело к значительному уменьшению КТР в обоих случаях.

Композиты на основе полиамидов потребовали предварительной обработки частиц вольфрамата циркония для улучшения их взаимодействия с матрицей. Также были достигнуты значительные уменьшения КТР, причем размер частиц наполнителя большой роли не играл [35].

ГЛАВА 4. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

4.1 Исходные материалы

В качестве исходных компонентов были использованы: порошок диоксида циркония ZrO_2 рисунок 1.9 имеющий размеры частиц 13-19 мкм, сферической формы и порошок оксида вольфрама WO_3 рисунок 2 имеющий размеры 21-25 мкм, частицы оксида вольфрама имеют агломераты, состоящие из частиц неправильной формы.

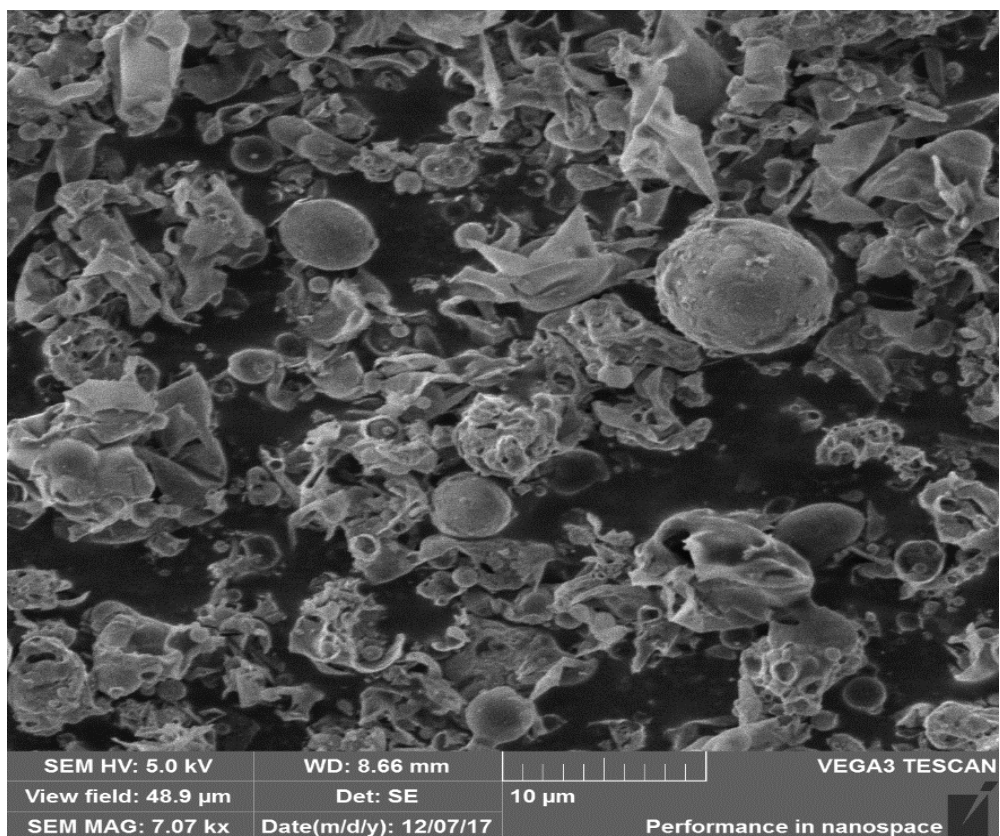


Рисунок 1.9 – изображение порошка диоксид циркония ZrO_2 .

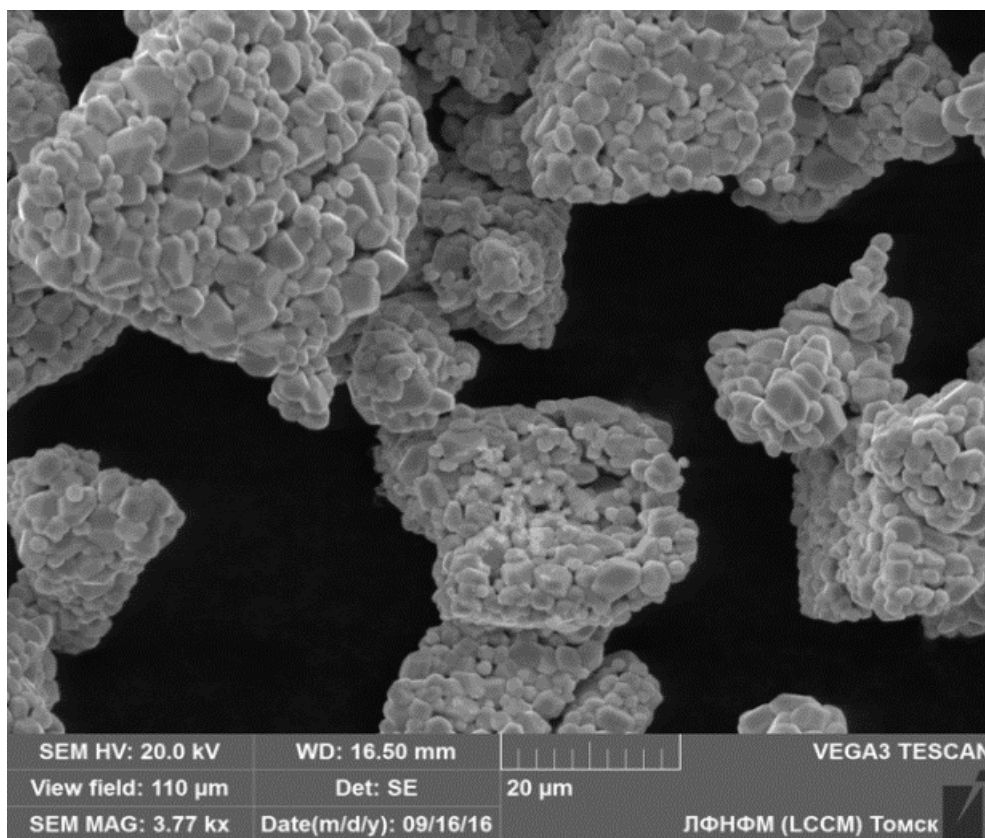


Рисунок 2 – изображение порошка оксида вольфрама WO_3 .

При приготовлении смеси порошков исходные компоненты смешивали в стехиометрическом соотношении 1:2, одна молекула циркония Zr и две молекулы вольфрама W_2 , что соответствует соединению вольфрамата циркония ZrW_2O_8 . Для их смешивания была проведена механическая обработка в планетарной мельнице.

4.2 Механическая активация в планетарной мельнице.

Процесс механической активации изображен на рисунке 2.1. Обработка порошковых смесей проводилась в планетарной мельнице АГО-2, обеспечивающей ускорение $60g$ при 1800 об/мин. Во время механической активации происходило тонкое и сверхтонкое измельчение, как правило, сопровождающееся увеличением запаса внутренней и поверхностной свободной энергии измельченного продукта.

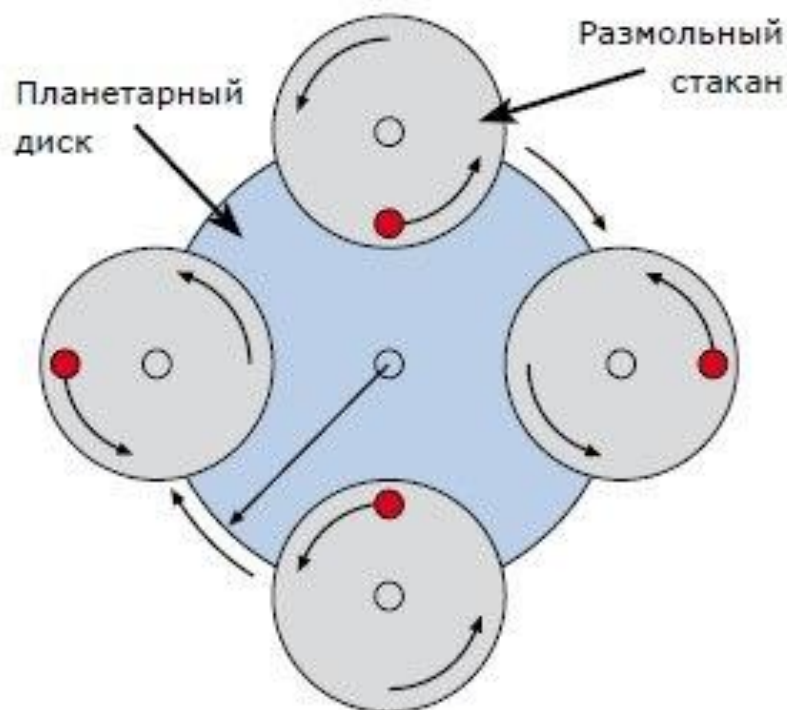


Рисунок 2.1 – изображение процесса механической активации в планетарной мельнице.

При обработке порошков в мельницах, дезинтеграторах и аналогичных измельчительных аппаратах веществу передается механическая энергия. В результате происходило диспергирование (уменьшение размеров частиц), образовалась новая поверхность частиц. Механическая активация исходных порошков способствовала повышению качества спеченных материалов и облегчала их получение.

Порошок после механической активации.

На рисунке 2.2 изображена порошковая смесь после механической активации, состоящая из диоксида циркония ZrO_2 имеющий размеры частиц 0.5мкм эллипсоидной формы и оксида вольфрама WO_3 . В сравнении с рисунком 2 оксида вольфрама WO_3 имеющий размеры 21-25мкм, частицы которого имеют агломераты, на рисунке 2.2 видно, что агломераты, разбились на мелкие частицы размеры которых составляют 4мкм.

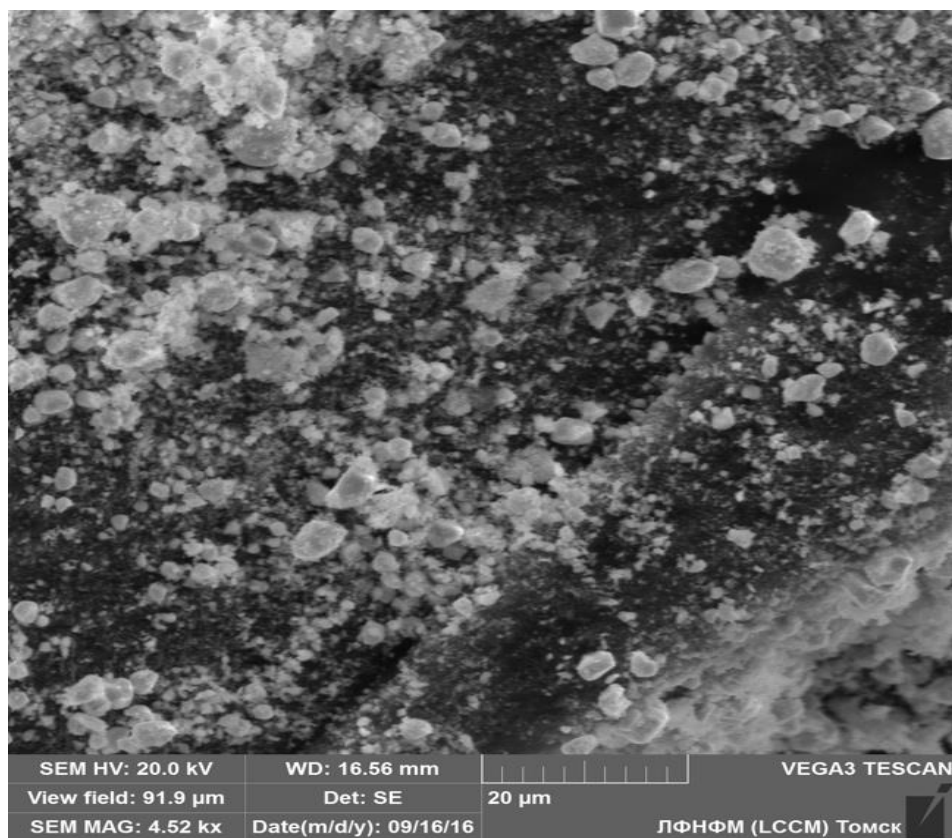


Рис 2.2 – Изображение порошковой смеси, полученной после механической активации.

4.3 Одноосное прессование.

Образцы были изготовлены методом холодного одноосного прессования, в стальной пресс-форме, давление прессования составляло 100МПа. В цилиндрическую пресс-форму засыпали порошок, поставив форму на пресс установку, включив пресс установив давление в 100МПа. После чего вынув вспомогательное кольцо из цилиндрической пресс-формы, вместе с прессовкой в форме таблетки. Рисунок 2.3 после прессования порошков, получили таблетку, в которой материалы находились в плотном состоянии.

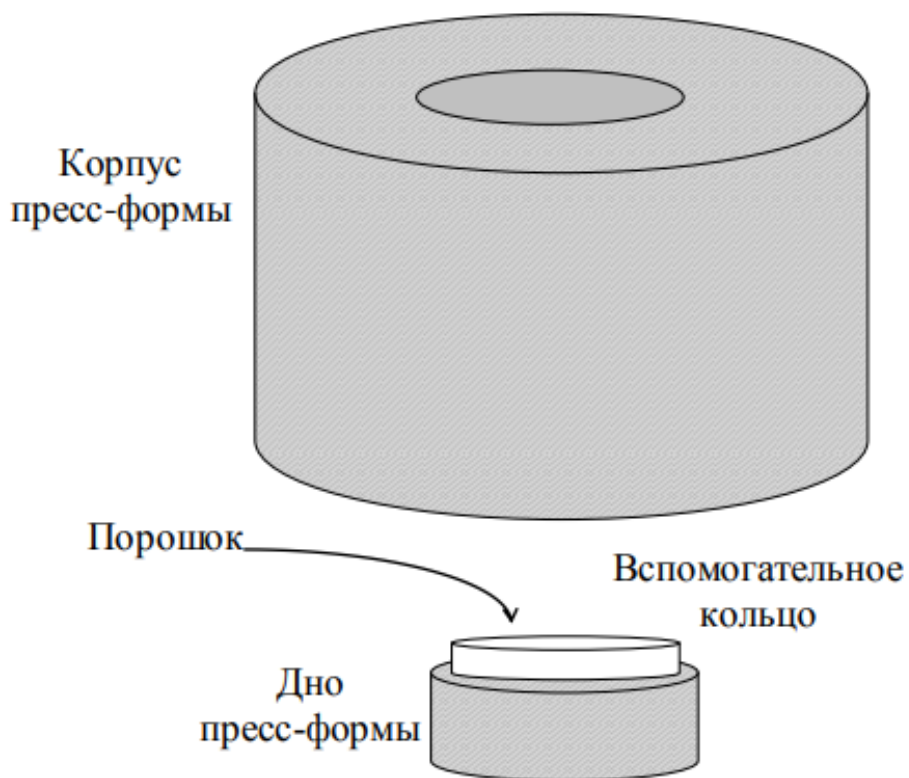


Рисунок 2.3 – изображение конечной стадии прессования порошка.

4.4 Синтез вольфрамата циркония твердофазной реакцией.

Синтез вольфрамата циркония проводили в муфельной печи с возможностью проведения закалки. Порошок, спрессованный в таблетку, был помещен в печь. Твердофазная реакция протекала в воздушной атмосфере при температуре $T=1100^{\circ}\text{C}$, время выдержки составляло 2 часа, с последующей закалкой в воду, для формирования метастабильного состояния ZrW_2O_8 . После спекания был проведен рентгенофазовый анализ образцов.

4.5 Рентгенофазовый анализ ZrW_2O_8

Целью рентгенофазового анализа является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний (d) и относительным интенсивностям (I)

соответствующих линий на рентгенограмме. Для этого, согласно закону Вульфа—Брегга, необходимо определение углов отражения θ . Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризуется только ей присущим набором межплоскостных расстояний d_{hkl} , которые определяются по формуле Вульфа – Брегга:
$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda.$$

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации. Определение фазового состава изучаемого вещества производят путем сравнения экспериментального набора значений 2θ , d_{hkl} и $\frac{I}{I_0}$, полученных в результате обработки дифрактограммы программой Renex, с табличными значениями d_{hkl} и $\frac{I}{I_0}$.

ГЛАВА 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

Для исследования фазовых превращений ZrW_2O_8 в процессе нагрева проводились высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования на дифрактометре с $CuK\alpha$ излучением, в температурном диапазоне 25–660°C через каждые 50°C с выдержкой 15 минут перед измерением, в угловом интервале 2θ 18 – 50°. Время экспозиции составляло 2 секунды, шаг 0.05°. Для изучения изменения параметра кристаллической решетки материала рентгенограммы аппроксимировались лоренцианом.

На рисунке 2.5 представлены рентгенограммы образцов ZrW_2O_8 в температурном интервале от 25 до 700°C. Известно, что при нагреве до температуры 200°C ZrW_2O_8 претерпевал фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, сопровождавшийся разориентацией жестких структурных единиц - тетраэдров WO_4 [12]. При температуре 200°C на рентгенограмме образца ZrW_2O_8 исчез пик (310), что свидетельствовало о фазовом переходе α - $ZrW_2O_8 \rightarrow \beta$ - ZrW_2O_8 [6]. При температуре выше 500°C на рентгенограмме сформировались пики, соответствующие триклинной модификации оксида вольфрама WO_3 , а интенсивность пиков, соответствующих вольфрамату циркония снизилось, что свидетельствовало о начале процесса разложения ZrW_2O_8 на составляющие оксиды [13].

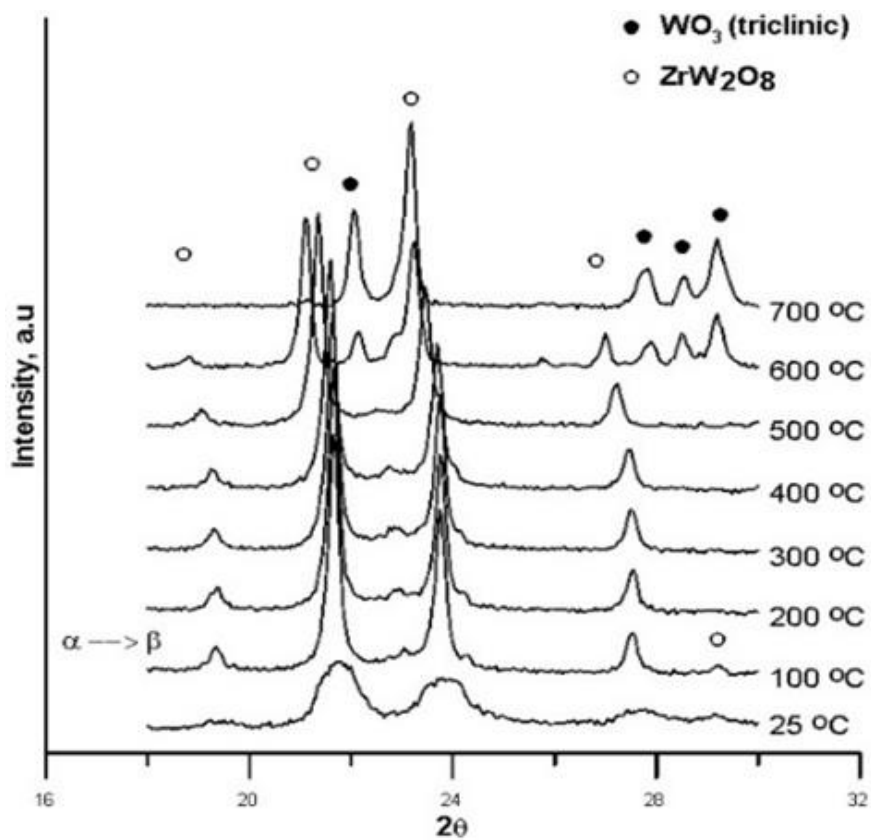


Рисунок 2.5 – Рентгенограммы образцов ZrW_2O_8 в интервале температур 25-700°C.

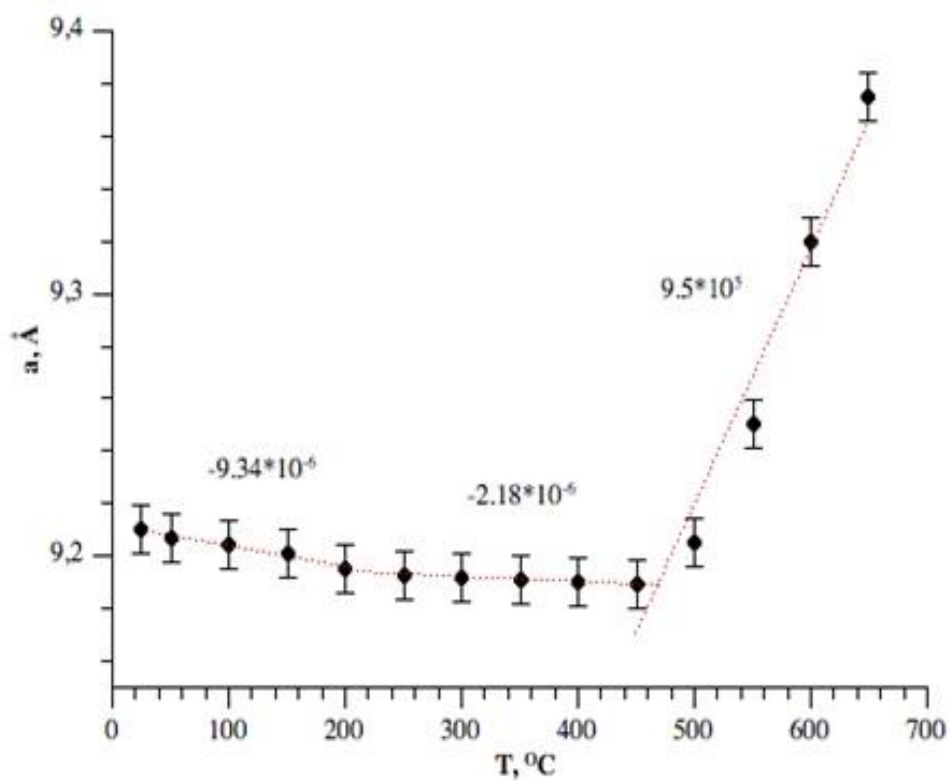


Рисунок 2.6 – Значения коэффициента теплового расширения (КТР) ZrW_2O_8 .

Изменение параметра кристаллической решетки вольфрамата циркония с ростом температуры, рисунок 2.6, определено значения коэффициента теплового расширения (КТР) ZrW_2O_8 . Построенную зависимость разделили на 3 температурных интервала, в каждом из которых ZrW_2O_8 имеет различный КТР. Первый интервал при температурах от 25 до 200 °С соответствовал тепловому сжатию ZrW_2O_8 с отрицательным КТР $-9.34 \cdot 10^{-6}$. При температуре около 200 °С происходил $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход, и второй интервал от 200 до 400 °С соответствовал тепловому расширению β - ZrW_2O_8 . КТР в этом интервале составил $-2.18 \cdot 10^{-6} \text{ 1/}^\circ\text{C}$. Фазовый переход $\alpha \rightarrow \beta$, по литературным данным, приводит к уменьшению абсолютного значения КТР ZrW_2O_8 , однако его значение оставалось отрицательным до температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ [13]. Значительное увеличение КТР на третьем интервале от 400 до 600 °С до $10.6 \cdot 10^{-5} \text{ 1/}^\circ\text{C}$ было следствием начала процесса разложения вольфрамата циркония на составляющие оксиды ZrO_2 и WO_3 .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Были подготовлены смеси порошков $WO_3 - ZrO_2$ в стехиометрическом соотношении 2:1. Одна молекула циркония Zr и две молекулы вольфрама W_2 , что соответствует соединению вольфрамата циркония ZrW_2O_8 . Производилось смешивание порошков.

Была проведена механическая активация смесей в планетарной мельнице. Компоненты порошковой смеси были измельчены и смешаны, происходило тонкое и сверхтонкое измельчение.

Проводилась твердофазная реакция между диоксидом циркония и оксидом вольфрама. Твердофазная реакция протекала при температуре $T=1100^\circ C$, с выдержкой и с последующей закалкой, для формирования метастабильного состояния ZrW_2O_8 .

ZrW_2O_8 в температурном интервале от $0-200^\circ C$ демонстрировал отрицательное тепловое расширение с КТР $\alpha=-9.34 \cdot 10^{-6}$. При температуре $200^\circ C$ КТР вольфрамата циркония увеличился до $\alpha=-2 \cdot 10^{-6}$, что свидетельствовало о фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$. При температуре $450^\circ C$ началось разложение ZrW_2O_8 на составляющие оксиды. Для получения более чистого вольфрамата циркония требуются изменения условий проведения синтеза.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Получение и свойства вольфрамата циркония с аномальными тепловыми характеристиками / С.Н. Кульков [и др] // Известия Томского политехнического университета. – 2014. – Вып. 324. – С. 22–27.
2. Свинолупова А. С. Особенности фазообразования в системе диоксид циркония – оксид вольфрама(VI) и свойства материалов на её основе [Электронный ресурс]: выпускная квалификационная работа магистра / А. С Свинолупова. - СПб., 2015. – 107 с. -Электрон. версия печат. публ. – URL: <http://library.eltech.ru/files/vkr/magistri/0508> (дата обращения: 16.04.2018).
3. Дедова Е. С. Структура и свойства вольфрамата циркония и Al – ZrW₂O₈ псевдосплавов: дис. ... канд. техн. наук / Е. С. Дедова; Институт физики прочности и материаловедения СО РАН. – Томск, 2014. – 160 с.
4. Шах-Назарян Н. Изучение влияния механической активации при твердофазном синтезе керамики: учеб.-метод. пособие. – Ростов-на-Дону, 2009. – Гл. 2. – С 21-53.
5. Третьяков. Ю.Д. Твердофазные реакции / ю. Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. –360 с.
6. Матренин С.В., Слосман А.И. М 34 Техническая керамика: Учебное пособие. 2004. – Томск: Изд-во ТПУ, . 75 с
7. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. –М: Наука. -1974. – 294с.
8. Compressibility, Phase Transitions, and Oxygen Migration in Zirconium Tungstate, ZrW₂O₈ / J.S.O. Evans. [et al.] // Science. –1997. –vol. 275(5296). – P. 61-65.
9. Lind, C. Seeding and the Non-Hydrolytic Sol-Gel Synthesis of ZrW₂O₈ and ZrMo₂O₈ / C. Lind, A.P. Wilkinson // Journal of Sol-Gel Science and Technology. –2002. – vol. 25(1). –p. 51-56.
10. A New Polymorph of ZrW₂O₈ Synthesized at High Pressures and High Temperatures / A. Grzechnik [et al.] // Chemistry of Materials. –2001. –vol. 13(11). –P. 4255-4259.
11. Зуев. Л.Б. Физика прочности и экспериментальная механика: [учебное пособие для вузов по направлениям подготовки "Прикладная механика", "Техническая физика"] / Л. Б. Зуев, С. А. Баранникова; отв. ред. В. М. Финкель. –2011. – Новосибирск: Наука,. – 348с.
12. Mary T.A, Evans J.S. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈/ //Journal Science. – 1996. – p. 90-92.

13. Yamamura Y, Nakajim N. Calorimetric and x-ray diffraction studies of α -to- β structural phase transitions in HfW_2O_8 and ZrW_2O_8 //Journal physical review. – 2001. – p. 4.
14. Balch, D. K. Cooper-zirconium tungstate composites exhibiting low and negative thermal expansion influenced by reinforcement phase transformation / D. K. Balch, D. C. Dunand // Metallurgical and Materials Transactions A. –2004. –Vol. 35A. –P. 1160.
15. Preparation and thermal properties of zirconium tungstate/copper composites / X. Yan // Mat.-wiss. u. Werkstofftech. –2008. –vol. 39(9). –P. 649.
16. The effect of phase transformation on the thermal expansion property in Al / ZrW_2O_8 composites / Y. Wu [et al.] // J. Mater. Sci. –2013. –vol. 48. –P. 2928-2933.
17. Zirconium tungstate hydroxide hydrate revisited: Crystallization dependence on halide and hydronium ions / J.A. Colin [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. –2007. – vol. 180(12). –P. 3504-3509.
18. Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: challenges and opportunities / C. Lind [et al.] // Phys. Status Solidi B. –2011. –vol. 248(1). –P. 123-129.
19. De Buysser K. Negative thermal Expansion in substructured ZrW_2O_8 and its ceramic composites / K. De Buysser. –University GENT, 2007. – 248p.
20. Evans J.S.O. Structural investigation of the negative thermal expansion material ZrW_2O_8 / J.S.O. Evans, W.I.F. David, A.W. Sleight // Acta Crystallographica Section B. –1999. –vol. 55. –P. 333-340.
21. Compressibility, Phase Transitions, and Oxygen Migration in Zirconium Tungstate, ZrW_2O_8 / J.S.O. Evans. [et al.] // Science. –1997. –vol. 275(5296). – P. 61-65.
22. Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transition in ZrW_2O_8 / J.D. Jorgensen [et al.] // Physical Review B. –1999. –vol. 59(1). –P. 215.
23. Pressure-induced phase transformation in ZrW_2O_8 – Compressibility and thermal expansion of the orthorhombic phase / Z. Hu [et al.] // Physica B: Condensed Matter.–1997. – vol. 241-243. –P. 370-372.
24. Roy, R. Very Low Thermal-Expansion Coefficient Materials / R. Roy, D. Agrawal, H. Mckinstry // Annual Review of Materials Science. –1989. –vol. 19. –P. 59-81.
25. Lind, C. Seeding and the Non-Hydrolytic Sol-Gel Synthesis of ZrW_2O_8 and ZrMo_2O_8 / C. Lind, A.P. Wilkinson // Journal of Sol-Gel Science and Technology. –2002. – vol. 25(1). –p. 51-56.
26. Synthesis and thermal expansion of $\text{ZrO}_2/\text{ZrW}_2\text{O}_8$ composites / P. Lommens [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. –2005. –vol. 25(16). –P. 3605-3610.

27. Zirconium tungstate hydroxide hydrate revisited: Crystallization dependence on halide and hydronium ions / J.A. Colin [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. –2007. –vol. 180(12). –P. 3504-3509.
28. $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ composites with tailor-made thermal expansion / K. De Buysser [et al.] // *Ceramics-Silikaty* –2004. –vol. 48(4) –P. 139-144.
29. A New Polymorph of ZrW_2O_8 Synthesized at High Pressures and High Temperatures / A. Grzechnik [et al.] // *Chemistry of Materials*. –2001. –vol. 13(11). –P. 4255-4259.
30. Compressibility, Phase Transitions, and Oxygen Migration in Zirconium Tungstate, ZrW_2O_8 / J.S.O. Evans. [et al.] // *Science*. –1997. –vol. 275(5296). – P. 61-65.
31. Evans J.S.O. Structural investigation of the negative thermal expansion material ZrW_2O_8 / J.S.O. Evans, W.I.F. David, A.W. Sleight // *Acta Crystallographica Section B*. –1999. –vol. 55. –P. 333-340.
32. Preparation of Dense ZrO_2/ZrW_2O_8 Cosintered Ceramics with Controlled Thermal Expansion Coefficients / E. Niwa [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. –2004. –vol. 112(1305). –P. 271-275.
33. Nishiyama S. Synthesis of ZrW_2O_8 by quick cooling and measurement of negative thermal expansion of the sintered bodies / S. Nishiyama, T. Hayashi, T. Hattori // *Journal of Alloys and Compounds*. –2006. –vol. 417(1-2). –P. 187-189.
34. In Situ Synthesis of ZrO_2/ZrW_2O_8 Composites with Near-Zero Thermal Expansion / X. Yang [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. –2007. –vol. 90(6). –P. 1953-1955.
35. Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: challenges and opportunities / C. Lind [et al.] // *Phys. Status Solidi B*. –2011. –vol. 248(1). –P. 123-129.
36. Poowancum A. Development of low-thermal-expansion silicon carbide/zirconium tungstate porous ceramics / A. Poowancum, K. Matsumaru, K. Ishizaki // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. –vol. 93 (10). –P. 2978-2980
37. Synthesis and thermal expansion of ZrO_2/ZrW_2O_8 composites / P. Lommens [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. –2005. –vol. 25(16). –P. 3605-3610.
38. Tribological properties of nanoscale alumina–zirconia composites / Kerkwijk B. [et al.] // *Wear*. – 1999. – vol 225-229. – part 2. – P. 1293-1302
39. Mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites / Tuan W.H. [et al.] // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2002. – vol. 22(16). – P2827-2833.
40. Claussen N. Fracture Toughness of Al_2O_3 with an Unstabilized ZrO_2 Dispersed Phase // *J. Am. Ceram. Soc.*- 1976. – vol 59(1). – P. 49-51.

41. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses / De Aza [et al.] // *Biomaterials*. –2002. – vol.23. –P 937-945.
42. $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ composites with tailor-made thermal expansion / K. De Buysser [et al.] // *Ceramics-Silikaty* –2004. –vol. 48(4) –P. 139-144.
43. Poowancum A. Development of low-thermal-expansion silicon carbide/zirconium tungstate porous ceramics / A. Poowancum, K. Matsumaru, K. Ishizaki // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2010. –vol. 93 (10). –P. 2978-2980.
44. Spark Plasma Sintering of SolGel Derived Amorphous ZrW_2O_8 Nanopowder / K. Kanamori [et al.] // *Journal of the American Ceramic Society*. –2009. –vol. 92. –P. 32-35.
45. Low-temperature sintering of $ZrW_2O_8-SiO_2$ by spark plasma sintering / K. Kanamori [et al.] // *Journal of Materials Science*. –2009. –vol. 44(3). –P. 855-860.
46. Preparation of Dense ZrO_2/ZrW_2O_8 Cosintered Ceramics with Controlled Thermal Expansion Coefficients / E. Niwa [et al.] // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. –2004. –vol. 112(1305). –P. 271-275.
47. Wilkinson A.P. A New Polymorph of ZrW_2O_8 Prepared Using Nonhydrolytic Sol-Gel Chemistry / A.P. Wilkinson, C. Lind, S. Pattanaik // *Chemistry of Materials*. –1998. – vol. 11(1). –P. 101-108.
48. Zirconium tungstate hydroxide hydrate revisited: Crystallization dependence on halide and hydronium ions / J.A. Colin [et al.] // *Journal of Solid State Chemistry*. –2007. –vol. 180(12). –P. 3504-3509.
49. Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: challenges and opportunities / C. Lind [et al.] // *Phys. Status Solidi B*. –2011. –vol. 248(1). –P. 123-129.
50. $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ composites with tailor-made thermal expansion / K. De Buysser [et al.] // *Ceramics-Silikaty* –2004. –vol. 48(4) –P. 139-144.
51. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials / J.S.O. Evans, T.A. Mary, A.W. Sleight // *Physica B: Condensed Matter*. –1997. –vol. 241-243. –P. 311-316

Обработан файл:
Каспарян Диплом.rtf

Год публикации: 2019.

Оценка оригинальности документа - 92.0%

Процент условно корректных заимствований - 0.0%

Процент некорректных заимствований - 8.0%

Просмотр заимствований в документе

Время выполнения: 19 с.

Документы из базы

Источники заимствования

1. Структура и свойства вольфрамата циркония и Al – ZrW2O8 псевдосплавов

Авторы: Дедова Елена Сергеевна
Год публикации: 2014 Тип публикации: автореферат диссертации
Введите URL: www.bestreferat.ru/files/21/bestreferat-181021.docx
Показать заимствования (12)

2. Курсовая работа: Методы получения наночастиц

Год публикации: 2016 Тип публикации: реферат
Введите URL: www.bestreferat.ru/files/21/bestreferat-181021.docx
Показать заимствования (6)

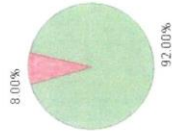
3. Обеспечение износостойкости защитных покрытий, полученных методами детонационно-газового напыления и электродуговой наплавки путем изменения состава порошкового материала

Авторы: Татаркин Максим Евгеньевич
Год публикации: 2012 Тип публикации: автореферат диссертации
Введите URL: www.bestreferat.ru/files/21/bestreferat-181021.docx
Показать заимствования (4)

4. Формирование износостойких покрытий для деталей

Руководитель ВКР
г-р, физ.-мат. наук
Профессор С.Н. Куляков

Автор работы
студент группы К-10-502



Источники
В списке литературы

4.06%

3.17%

0.76%