

负热膨胀 ZrW_2O_8 相变分解和固相合成反应的研究

杨程, 李金平, 易法军, 孟松鹤

(哈尔滨工业大学 复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080)

摘要: 对单相 ZrW_2O_8 的相变分解进行了研究, 分别将单相 ZrW_2O_8 在不同温度点烧结并淬冷, 由物相分析判断 ZrW_2O_8 是否发生分解, 并结合固态相变、晶体学理论探讨 ZrW_2O_8 的相变分解机制; 在此基础上, 采用固相合成反应研究冷却方式和烧结温度对 ZrW_2O_8 合成率的影响。结果表明, ZrW_2O_8 的失稳分解温度区间为 780~1108 °C, ZrW_2O_8 在 770 °C 以下以亚稳态形式稳定的存在; ZrW_2O_8 的固相合成反应在 1108 °C 以上占据主导, 当烧结温度约为 1200 °C、冷却方式采用水冷时 ZrW_2O_8 的固相合成率最高。

关键词: 负热膨胀; ZrW_2O_8 ; 相变分解; 固相合成

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2018)S1-067-05

钨酸锆 (ZrW_2O_8) 由于具有各向同性负膨胀特性, 可以作为第二相与结构材料复合以制备低膨胀或近零膨胀复合材料, 抵消热胀冷缩效应及降低温度梯度所导致的热应力, 从而避免材料的损伤破坏。 ZrW_2O_8 主要以低温立方相 α - ZrW_2O_8 、高温立方相 β - ZrW_2O_8 及高压正交相 γ - ZrW_2O_8 3 种相态存在^[1-7], 且这 3 种相态可实现互转化并伴随体积的变化^[8-12]。 ZrW_2O_8 作为中间化合物仅在 1105~1257 °C 处于热力学稳态, 低于该温度区间时 ZrW_2O_8 则具有分解为 ZrO_2 和 WO_3 的趋势^[13]。因此, 研究 ZrW_2O_8 在理论熔点 (1257 °C) 下的相变分解和固相合成反应, 以掌握 ZrW_2O_8 的失稳分解温度区间、烧结温度和冷却方式对 ZrW_2O_8 固相反应合成率的影响, 对指导含 ZrW_2O_8 相的低膨胀或近零膨胀复合材料的制备具有重要的理论意义和工程应用前景^[14]。

1 实验

1.1 ZrW_2O_8 相变分解实验

ZrW_2O_8 相变分解实验采用高纯 ZrW_2O_8 为原料 (纯度 $\geq 99.7\%$, 平均粒径 7.91 μm , Alfa Aesar 化学有限公司), 使用不锈钢模具压制出若干尺寸为 $\Phi 10\text{mm} \times 5\text{mm}$ 的 ZrW_2O_8 坯体试样, 编号后分别置于高温升降炉中, 按照表 1 所示的制度加热试样, 淬冷后分别切取不同编号的试样研磨成粉体, 采用 X 射线衍射仪 (XRD, Panalytical-Empryean, 荷兰) 进行物相定量检测以分析试样的成分, 同时结合扫描电

子显微镜 (SEM, FEI-Sirion 2000, 美国) 以观测不同条件下所得到试样的微观组织形貌; 采用综合热分析仪 (DSC-TGA, TGA/DSC 3+, 瑞士) 测试试样的相变分解温度。

1.2 ZrW_2O_8 的固相合成反应实验

ZrW_2O_8 的固相合成反应实验采用高纯亚微米 ZrO_2 (纯度 $\geq 99.5\%$, 平均粒径 5 μm , 淄博广通化工有限责任公司) 和 WO_3 (纯度 $\geq 99.8\%$, 平均粒径 10 μm , Alfa Aesar 化学有限公司) 为原料, 按照 ZrO_2 与 WO_3 摩尔比为 1:2 的比例混料、球磨、手工造粒、模压成型、冷等静压成型后, 采用 4 °C/min 的速率

表 1 ZrW_2O_8 相变分解实验升温制度

Table 1 Heating program for the phase decomposition of ZrW_2O_8

Sample No.	Sintering temperature/°C	Cooling way	Heating rate/°C min ⁻¹
1#	700	Quenching	10
2#	700 (Cyclic heating)	Quenching	10
3#	750	Quenching	10
4#	770	Quenching	10
5#	780	Quenching	10
6#	900	Quenching	10
7#	1105	Quenching	10
8#	1200	Quenching	10
9#	1260	Quenching	10
10#	1300	Quenching	10
11#	1300→1150	Quenching	10
12#	1200	Quenching	2

收稿日期: 2017-07-14

基金项目: 国家自然科学基金 (11672087)

作者简介: 杨程, 男, 1991 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学复合材料与结构研究所, 黑龙江 哈尔滨 150080, 电话: 0451-86402432, E-mail: yangcheng0627@126.com

升温至 600 °C，保温 1 h 后再以 5 °C/min 的速率升温至相应的烧结温度，并采用不同的冷却方式（如表 2 所示）。通过 XRD 物相分析研究冷却方式与烧结温度对 ZrW₂O₈ 固相合成反应的合成率影响。

2 结果与讨论

2.1 ZrW₂O₈ 失稳分解温度区间的确定以及相变分解机理的研究

ZrW₂O₈ 的相变分解形式如式 (1) 所示。其中，ZrW₂O₈ 与 ZrO₂ 皆为白色，而 WO₃ 则为黄色。因此，可以依据试样的颜色变化初步判定 ZrW₂O₈ 是否发生相变分解。



ZrW₂O₈ 升温至不同温度节点冷却后所得到的试样宏观形貌各异。1#~4# 试样未发生颜色的改变，表明 ZrW₂O₈ 未发生相变分解。5# 试样开始微微泛黄，此时 ZrW₂O₈ 已经开始发生分解。6# 试样呈现黄色，说明此时 ZrW₂O₈ 严重分解，生成大量的 WO₃。随着温度的进一步上升，试样颜色又开始变浅（7#~9#，12#），直至烧结温度为 1300 °C 时试样熔化（10#，11#），淬冷后以玻璃态形式保存。

由 XRD 物相定量分析可知（如图 1a 和 1b 所示），当升温温度在 770 °C 以下并且多次冷却循环加热时，试样物相成分只有 ZrW₂O₈，证明 ZrW₂O₈ 此时未发生相变分解。SEM 照片表明（如图 2a 所示），升温至 770 °C 的 ZrW₂O₈ 试样颗粒之间结合疏松，未烧结成瓷，致密度低。当温度升高至 780 °C 时，XRD 结果表明 ZrW₂O₈ 开始发生相变分解，生成少量 WO₃ 与 ZrO₂ 相。当温度进一步升高至 900 °C 时，物相检测未发现 ZrW₂O₈ 相，只有 ZrO₂ 相和 WO₃ 相，说明 ZrW₂O₈ 已经全部分解。由图 2b 可知，此时试样微观组织十分松散，组织中孔隙和裂纹众多，这也是由于 ZrW₂O₈ 的相变分解所导致的。当温度继续升高至 1105 °C，此时试样中开始有少量的 ZrW₂O₈ 出现，这是由于相变分解产物 ZrO₂ 与 WO₃ 开始发生固相合成反应，但由于此温度下反应

驱动力很小，导致 ZrW₂O₈ 的固相合成反应进度低，合成率小。随着温度的不断升高，固相合成反应的驱动力不断增加，ZrW₂O₈ 的合成率也随之增大。在 1200 °C 时，ZrW₂O₈ 处于热力学稳态，体系中大部分的 ZrO₂ 与 WO₃ 参与固相反应合成了 ZrW₂O₈ 相，XRD 图谱中 ZrW₂O₈ 相的衍射峰明显（见图 1b）。如图 2c 所示，此时试样内部出现了液相组织，贯穿于孔隙之间，并包裹住了固相 ZrW₂O₈ 颗粒。液相的出现是由于试样中存在 ZrO₂ 和 WO₃ 杂质相，形成了低共熔体系，导致 ZrW₂O₈ 液相线温度降低，部分 ZrW₂O₈ 液化。温度升至 1260 °C 时，ZrW₂O₈ 的液相组织增多，从而导致试样中 ZrW₂O₈ 晶相含量的降低。如图 2d 所示，试样中液相的含量确实比 1200 °C 时多。当温度继续上升至 1300 °C 时，ZrW₂O₈ 已经完全液化，急冷至常温后以玻璃相保存下来，物相检测中晶态 ZrW₂O₈ 相含量极少。这表明，当 ZrW₂O₈ 发生液化并淬冷后，即使降温至 ZrW₂O₈ 熔点之下，大部分 ZrW₂O₈ 也会以玻璃相形式保存下来，而非晶态形式^[14]。因此在含 ZrW₂O₈ 相复合材料的制备工艺中，要严格控制烧结温度与保温时间，避免 ZrW₂O₈ 相大量液化而导致含量的减少，进而

表 2 ZrW₂O₈ 固相合成反应实验工艺参数

Table 2 Experimental process parameters for the solid phase reaction of ZrW₂O₈

No.	Sintering temperature/°C	Cooling way
A	1200	Air cooling
B	1200	Furnace cooling
C	1250	Air cooling
D	1200	Water cooling
E	1250	Water cooling

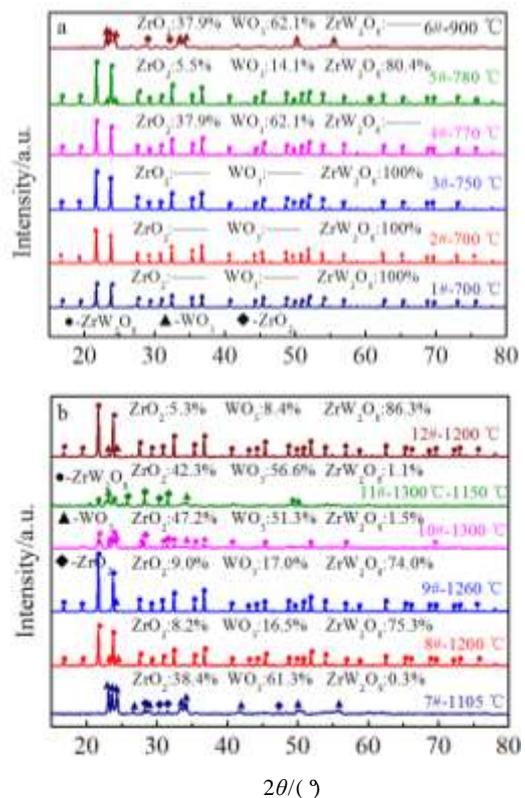
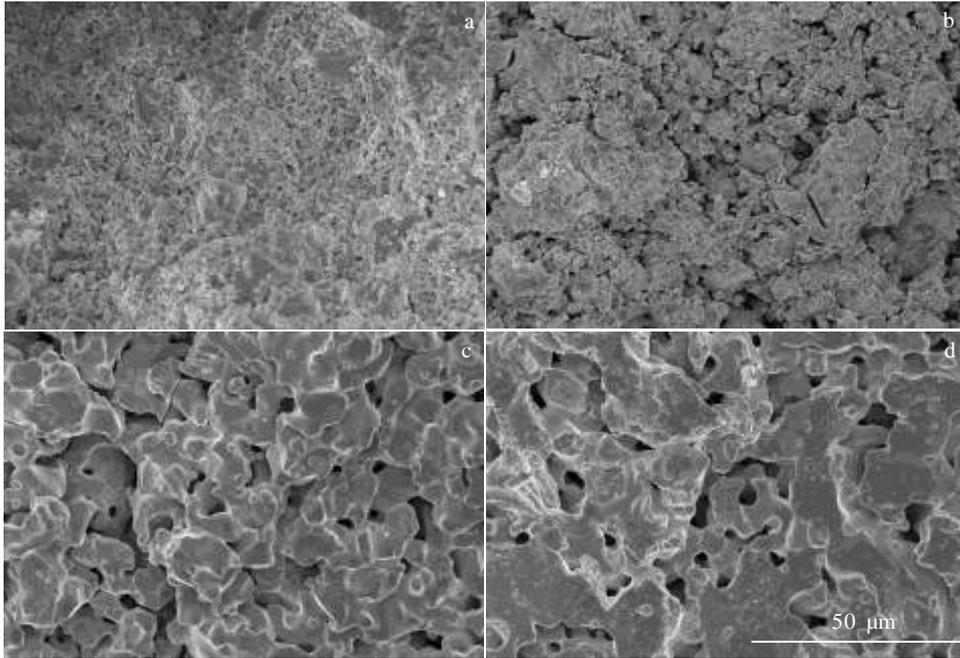


图 1 1#-12# 试样 XRD 图谱及物相含量

Fig.1 XRD patterns and phase contents for sample 1# to 12#: (a) 1#~6# and (b) 7#~12#

图 2 ZrW_2O_8 试样 SEM 照片Fig.2 Fractographs of ZrW_2O_8 samples: (a) 4#, (b) 6#, (c) 8#, and (d) 9#

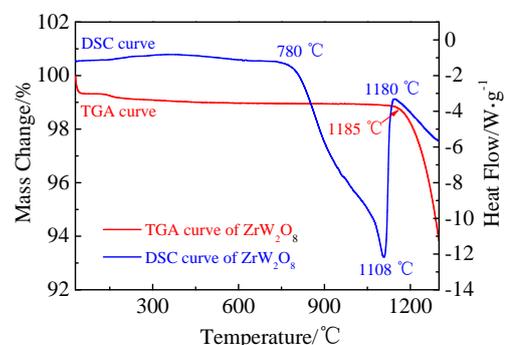
降低低膨胀性能。12#试样与 8#试样相比, 即相同的烧结温度, 不同的升温速率所导致的 ZrW_2O_8 相含量不同, 12#试样中的 ZrW_2O_8 含量更高。这是因为升温速率越慢, ZrO_2 与 WO_3 的反应时间越充分, 在反应驱动力的作用下, 固相合成反应进度就越大, 等效于延长了固相合成反应的时间, 因此进一步提升了试样中 ZrW_2O_8 含量。

对单相 ZrW_2O_8 进行 DSC-TGA 分析, 如图 3 所示。可知单相 ZrW_2O_8 在 $780\text{ }^\circ\text{C}$ 附近发生了相变分解反应, 且分解速率随温度的增加先增大后减小, 在约 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时分解反应最剧烈。当温度达到 $1108\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时, ZrW_2O_8 的相变分解反应基本停止, 此时 ZrW_2O_8 的固相合成反应开始占据主导地位。当温度约为 $1180\text{ }^\circ\text{C}$ 时, ZrW_2O_8 的 DSC 曲线出现了 1 个带有偏移的熔融峰, 表明此时部分 ZrW_2O_8 发生了熔融液化。结合 TGA 曲线可知, ZrW_2O_8 此时的热失重迅速增加, 这也说明 ZrW_2O_8 在该温度区域附近发生了液化。

ZrW_2O_8 的 DSC-TGA 分析与其相变分解实验的 XRD 结果基本吻合。因此, 可知 ZrW_2O_8 的失稳分解温度区间为 $780\sim 1108\text{ }^\circ\text{C}$ 。

依据固态相变原理, ZrW_2O_8 的分解反应是重构型共析分解相变, 相变过程依靠原子扩散进行, 因此温度对 ZrW_2O_8 的相变分解具有重要的影响。虽

然 ZrW_2O_8 在热力学稳态区间以外具有自发分解的趋势, 但单相 ZrW_2O_8 具有较高的相变势垒, 低温下当相变驱动力不足以越过该势垒时, ZrW_2O_8 的相变分解就无法启动。因此, ZrW_2O_8 能以亚稳态的形式稳定存在, 即 ZrW_2O_8 可以在 $770\text{ }^\circ\text{C}$ 以下保持稳定。随着温度的升高, 当相变驱动力增大到足以越过相变势垒时, ZrW_2O_8 的共析分解相变就会启动, 进而快速进行。温度高于 $1108\text{ }^\circ\text{C}$ 后, ZrO_2 与 WO_3 在相变驱动力的作用下又开始合成稳态的 ZrW_2O_8 相。综上, ZrW_2O_8 的相变分解与合成过程符合奥斯特瓦尔德分步规则。

图 3 ZrW_2O_8 的差示扫描量热-热重分析 (DSC-TGA) 曲线Fig.3 DSC-TGA curves of single phase ZrW_2O_8

ZrW₂O₈ 的亚稳态特性与其特殊的晶胞结构有关。ZrW₂O₈ 晶胞由[ZrO₆]八面体和[WO₄]四面体构成,多面体中心的 Zr⁴⁺与 W⁶⁺尺寸分别相比于其所占据的[ZrO₆]八面体与[WO₄]四面体的空间要小的多,故而受周围 O²⁻束缚较弱,有较大的运动概率和运动空间。当 ZrW₂O₈ 被加热时, Zr⁴⁺与 W⁶⁺获得能量而使离子的振动变得剧烈,升温至一定程度时(780 °C 以上),具有高能量的离子就会摆脱周围离子的束缚而偏离平衡位置,使原晶胞中的[ZrO₆]八面体与[WO₄]四面体发生畸变,进而影响到附近的晶格,使 ZrW₂O₈ 晶胞遭到破坏而分解为 ZrO₂ 与 WO₃ 两相。

ZrW₂O₈ 相变分解研究表明^[14], ZrW₂O₈ 可以在 780 °C 以下以亚稳态形式稳定存在。一旦进入其失稳分解区间(780~1108 °C), ZrW₂O₈ 会快速相变分解为 ZrO₂ 和 WO₃。抑制亚稳态 ZrW₂O₈ 失稳分解的本质是抑制 ZrW₂O₈ 的重构型共析分解相变,即避免穿越或尽快穿越 ZrW₂O₈ 的失稳分解温度区间。

2.2 烧结温度与冷却方式对 ZrW₂O₈ 固相反应合成率影响

由于当温度高于 1108 °C 后, ZrW₂O₈ 的固相合成反应(见式(2))将占据主导,且 ZrW₂O₈ 的固相反应合成率将直接决定试样中 ZrW₂O₈ 的含量,对试样最终的热膨胀系数具有重要作用。由上述结果可知,温度直接影响 ZrW₂O₈ 的合成率;此外, ZrW₂O₈ 的分解及合成相变反应均属于重构型,因此过冷度也是影响 ZrW₂O₈ 合成率的重要因素之一。过冷度体现在不同的冷却方式,本节重点研究烧结温度与冷却方式对 ZrW₂O₈ 固相反应合成率的影响。



对 ZrW₂O₈ 固相合成反应所得到的 5 组试样进行 XRD 物相定量分析,结果如图 4 所示。可知,

相同的烧结温度,采用水冷却和空气冷却方式所得到的试样中都存在 ZrW₂O₈ 相,且水冷却方式获得的试样中 ZrW₂O₈ 相含量更高。然而,采用随炉冷却获得的试样中未检测到 ZrW₂O₈ 相,表明 ZrW₂O₈ 已经完全分解。当冷却方式相同时,烧结温度为 1200 °C 时获得的试样中 ZrW₂O₈ 相含量更高。

ZrW₂O₈ 试样在固相合成反应及冷却过程中不可避免的要穿越其失稳分解区间,必定会导致 ZrW₂O₈ 的相变分解。相同的烧结温度,试样的冷却速率越大,过冷度也愈大,从而降低了 ZrW₂O₈ 相变分解时原子扩散系数,导致共析分解相变的析出物长大速率大大的降低,使得 ZrW₂O₈ 的相变分解难以继续进行, ZrW₂O₈ 能够以亚稳态的形式稳定的存在。当冷却方式相同时,烧结温度为 1200 °C 时 ZrW₂O₈ 的合成率更大。这是由于 ZrW₂O₈ 的固相合成率虽然随温度的升高而增大,但实际反应体系中存在 ZrO₂ 和 WO₃ 而形成了低共熔体系,过高的烧结温度会使得部分 ZrW₂O₈ 液化,淬冷后以玻璃相的形式存在,造成了 ZrW₂O₈ 晶相含量的降低。结合 ZrW₂O₈ 的 DSC-TGA 分析结果可知,当温度高于 1180 °C 时, ZrW₂O₈ 就开始发生部分液化,温度越高,液化量就越多, ZrW₂O₈ 晶相含量就越低。因此,并非温度越高 ZrW₂O₈ 的合成率就越大,要合理的选择 ZrW₂O₈ 的烧结温度^[14]。

以上实验结果表明,冷却方式与烧结温度对 ZrW₂O₈ 的固相反应合成率具有重要的影响。在制备含 ZrW₂O₈ 相复合材料的过程中,需选择合适的冷却方式和烧结温度,以提高 ZrW₂O₈ 相的含量,从而有效的降低复合材料热膨胀系数,实现材料的低膨胀乃至近零膨胀性能。

3 结 论

1) 通过对 ZrW₂O₈ 相变分解的研究得到 ZrW₂O₈ 的失稳分解温度区间为 780~1108 °C, ZrW₂O₈ 可以在 770 °C 以下稳定的服役。当温度高于 1108 °C 时, ZrW₂O₈ 的固相合成反应将快速进行, ZrW₂O₈ 在温度高于 1180 °C 后开始出现液相,过高的温度会使 ZrW₂O₈ 大量的液化并在冷却后以玻璃相的形式存在。

2) 通过对 ZrW₂O₈ 固相合成反应研究可知,冷却方式与烧结温度对 ZrW₂O₈ 的分解与合成具有重要的影响;当烧结温度在 1200 °C 邻近区域并采用水冷却时, ZrW₂O₈ 的固相反应合成率更高。

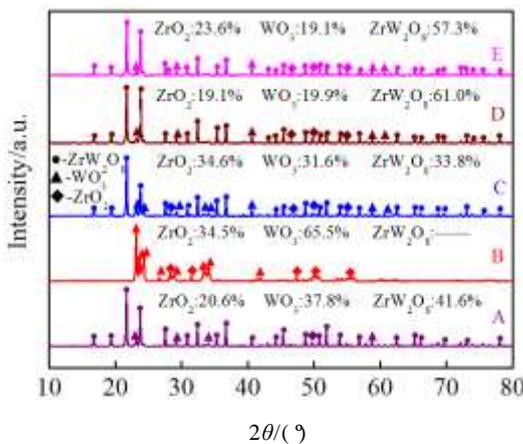


图 4 5 组试样(A~E)的 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of sample A~E

参考文献 References

- [1] Li Jinping(李金平), Li Yuhua(李玉含), Meng Songhe(孟松鹤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2015, 44(S1): 311
- [2] Xiang Shaobin(向邵斌), Xiao Qiuguo(肖秋国), Zhang Fei(张飞) *et al. China Ceramics*(中国陶瓷)[J], 2014, 50(10): 33
- [3] Andrea S. *Chemistry of Materials*[J], 2014, 26(12): 3716
- [4] Badrinarayanan P, Ahmad M I, Akinc M *et al. Mater Chem Phys*[J], 2011, 131(1): 12
- [5] Poowancum A, Matsumaru K, Ishizaki K. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(5): 2978
- [6] Romao C P, Miller K J, Whitman C A *et al. Comprehensive Inorganic Chemistry II*[J], 2013(4): 128
- [7] Tao Z, Guo Q, Gao X *et al. Materials & Design*[J], 2012, 33(1): 372
- [8] Yamamura Y, Tsuji T, Saito K *et al. The Journal of Chemical Thermodynamics*[J], 2004, 36(6): 525
- [9] Li S, Kwon P. *Journal of the American Ceramic Society*[J], 2010, 93(3): 703
- [10] Gallardo-Amores J M, Amador U, Morán E *et al. International Journal of Inorganic Materials*[J], 2000, 2(1): 123
- [11] Chen Xiping(陈喜平), Fang Leiming(房雷鸣), Sun Guangai(孙光爱) *et al. Chinese Journal of High Pressure Physics*(高压物理学报)[J], 2015, 29(1): 59
- [12] Yan Xuehua(严学华), Yang Xinbo(杨新波), Cheng Xiaonong(程晓农). *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2008, 37(S1): 615
- [13] Lorenzi R F L, Zorzi J E, Perottoni C A. *Journal of Non-Crystalline Solids*[J], 2014, 403: 102
- [14] Yang Cheng(杨程). *Thesis for Master*(硕士论文)[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2016

Phase Decomposition and Solid Phase Synthesis of ZrW_2O_8 with Negative Thermal Expansion

Yang Cheng, Li Jinping, Yi Fajun, Meng Songhe

(Center for Composite Materials and Structures, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, China)

Abstract: The phase decomposition of single ZrW_2O_8 was investigated by sintering at different temperatures. After quenching, the decomposition of ZrW_2O_8 was estimated by the phase analysis and the phase decomposition mechanism was discussed combining the solid phase transition theories and crystallographic theories. Then the solid phase synthesis method was used to investigate the influences of the sintering temperatures and cooling ways on the synthetic ratio of ZrW_2O_8 . The results show that the phase decomposition temperature region is 780~1108 °C and ZrW_2O_8 can exist steadily in the form of metastable state below 770 °C. The solid phase synthesis of ZrW_2O_8 occurs above 1108 °C and the maximum synthetic ratio is obtained when the sintering temperature is 1200 °C and water cooling way is adopted.

Key words: negative thermal expansion; ZrW_2O_8 ; phase decomposition; solid phase synthesis

Corresponding author: Li Jinping, Associate Professor, Center for Composite Materials, Harbin Institute of Technology, Harbin 150080, P. R. China, Tel: 0086-451-86402432, E-mail: lijinpj@hit.edu.cn