

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

«Физическая мезомеханика.

Материалы с многоуровневой иерархически
организованной структурой и интеллектуальные
производственные технологии»

6–10 сентября 2021 г.

Томск, Россия

IN-SITU ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ**BaCO₃ – CaCO₃ – ZrO₂ – TiO₂**

Прач А.А., Заречнев В.В., Сыртанов М.С., Сурменова М.А., Сурменев Р.А.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

In situ дифрактометрия используется для изучения структурных изменений и фазовых превращений в условиях, моделирующих реальные условия эксплуатации материалов [1]. Такое исследование направлено на выявление причин изменения химических, физических и механических свойств изделий, используемых в реальных процессах.

Высокоэнергетический помол в шаровой мельнице является эффективным и экономичным методом получения мелкодисперсных порошков [2]. В данной работе он выполнен с использованием планетарной шаровой мельницы РМ 200 (Retsch, Германия) с двумя размольными станциями. Помимо классического измельчения и перемешивания, эта модель позволяет проводить коллоидное измельчение, а также обладает достаточной энергией для проведения механического легирования. Высокие центробежные силы, действующие в планетарных шаровых мельницах, приводят к очень большой энергии и короткому времени измельчения.

На рисунке 1 представлен набор дифрактограмм системы BaCO₃ – CaCO₃ – ZrO₂ – TiO₂ в процессе линейного нагрева от комнатной температуры до 1200°C со скоростью 5°/мин. Дифракционные картины были получены с использованием CuK_α излучения (длина волны λ=1,54 Å) на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000S в геометрии Брэгга-Брентано при следующих параметрах: диапазон углов 2θ ~ (28-46)°, шаг сканирования 0,0143°, время экспозиции 5 мин/кадр, напряжение 40 кэВ, ток 30 мА.

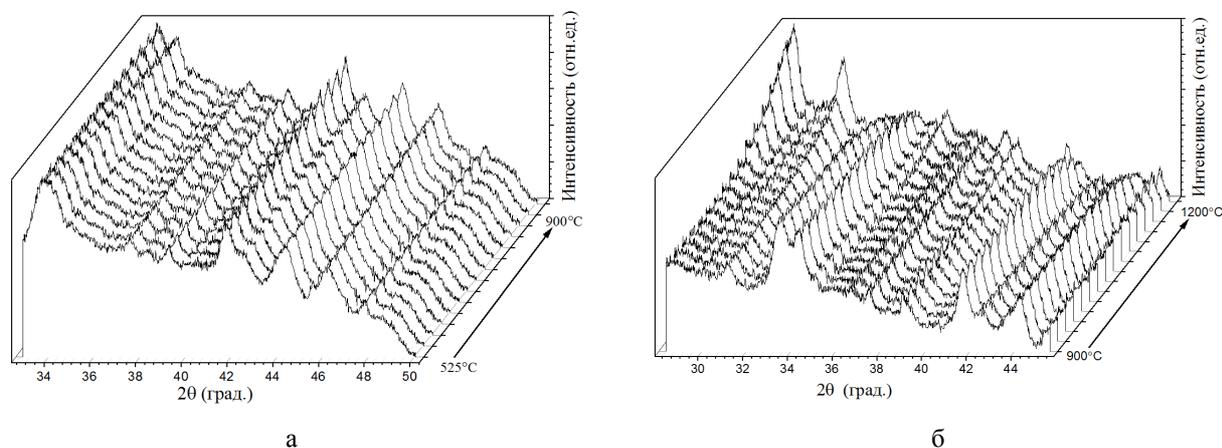


Рис. 1. Наборы дифрактограмм в интервале нагрева от 525°C до 900°C (а) и в интервале нагрева от 900°C до 1200°C (б)

Известно [3], что при нагреве карбоната бария BaCO₃ происходит два полиморфных превращения: α-BaCO₃→β-BaCO₃ при 810°C и из β-BaCO₃→γ-BaCO₃ при 980°C. При термолитзе свыше 1400°C происходит образование BaO. Температура этой реакции в условиях вакуума находится в интервале 1100-1200°C. Изначально, из-за большого содержания карбоната бария наблюдается значительное количество интенсивных рефлексов BaCO₃: 19,5° (110); 24° (111); 31,3° (012); 34 ° (130); 42° (221); 44,6° (202); 46,7° (113) [4]. При нагревании до 600°C фазовый состав остается постоянным. В температурном интервале 600-625°C начинает расщепляться рефлекс BaCO₃ при 34,15° (130) и 42,04° (221).

Реакция разложения карбоната кальция с образованием оксида кальция и выделением углекислого газа начинается при температуре 875°C. После нагрева до 1200°C формируется фаза оксида кальция, рефлексы которого отмечены значениями углов: 30,75° (111) и 35,6°

(200) [5]. Часть оксида кальция вступила в твердофазную реакцию с диоксидом циркония, и образовался CaZrO_3 с рефлексами при $31^\circ(121)$ и при $45^\circ(202)$ [6-7].

Аналогично карбонату бария, диоксид титана представлен следующими рефлексами: при $25,31^\circ(011)$; $47,99^\circ(020)$; $53,82^\circ(015)$; $55,18^\circ(121)$. Полиморфное превращение анатаза в рутил происходит при температуре $\sim 900^\circ\text{C}$, о чем свидетельствуют рефлекссы на дифрактограммах при $41^\circ(111)$, $28^\circ(110)$, $36^\circ(101)$ [8-9].

Известно несколько фазовых переходов диоксида циркония: переход из моноклинной фазы ($P2_1/c$) в тетрагональную ($P4_2/nmc$) при 1140°C и из тетрагональной в кубическую ($Fm\bar{3}m$) при температуре выше 2330°C [10]. В исходной системе диоксид циркония был в моноклинной фазе с рефлексами при $28,37(11-1)$ и $30,16(111)$. По причине высокой скорости нагрева и небольшой выдержки, переход диоксида циркония в тетрагональную фазу не произошел.

Закключение. Показано, что компоненты системы $\text{BaCO}_3 - \text{CaCO}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$ в процессе нагрева до 1200°C претерпевают фазовые превращения. Происходят полиморфные переходы карбоната бария ($\alpha\text{-BaCO}_3 \rightarrow \beta\text{-BaCO}_3$) и диоксида титана (из анатаза в рутил). Подтверждено, что результатом твердофазной реакции оксида кальция и диоксида циркония является цирконат кальция.

Работа выполнена в рамках Программы повышения конкурентоспособности Национального исследовательского Томского политехнического университета среди ведущих мировых научно-образовательных центров.

1. Практическое руководство по терморентгенографии поликристаллов. Часть 1 / Р.С. Бубнова, М.Г. Кржижановская, С.К. Филатов. Санкт-Петербург, Изд.-во СПбГУ. – 2011. – 70с.
2. Rawal, B., Dixit, P., Praveenkumar, B. High-energy ball milling of lead-free piezoceramic: influence of milling medium on properties // J Aust Ceram Soc. 2019. №55. С. 729-736.
3. Капустин В. И. и др. Физикохимия формирования и электронная структура оксидно-бариевой фазы в оксидных катодах // Физика и химия обработки материалов. 2016. №. 3. С. 81-89.
4. Antao S. M., Hassan I. BaCO_3 : high-temperature crystal structures and the $Pm\bar{c}n \rightarrow R\bar{3}m$ phase transition at 811°C // Physics and Chemistry of Minerals. 2007. №34. С. 573-580.
5. Valverde, Jose Manuel, et al. Thermal decomposition of dolomite under CO_2 : insights from TGA and in situ XRD analysis // Physical Chemistry Chemical Physics. 2015. №17. С. 30162-30176.
6. Prasanth C. S. et al. Synthesis, characterization and microwave dielectric properties of nanocrystalline CaZrO_3 ceramics // Journal of alloys and compounds. 2008. №464. С. 306-309.
7. Stoch P., et al. Crystal structure and ab initio calculations of CaZrO_3 // Journal of the European Ceramic Society. 2012. №32. С. 665-670.
8. Карпович Н. Ф. и др. Синтез нанокристаллов TiO_2 (анатаз) гидротермальным методом // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2012. №. 1. С. 34-38.
9. Thamaphat K., Limsuwan P., Ngotawornchai B. Phase characterization of TiO_2 powder by XRD and TEM // Agriculture and Natural Resources. 2008. №42. С. 357-361.
10. Troitzsch, U., Ellis, D.J. The $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ phase diagram // J Mater Sci. 2005. №40. С. 4571–4577.