复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 3 期 6 月 2009 年
Vol. 26 No. 3 June 2009

文章编号：1000-3851(2009)03-0133-05

共沉淀法合成近零膨胀 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的致密化

张志萍，刘红飞，程晓农*
（江苏大学 材料科学与工程学院，镇江 212013）

摘　要： 采用化学共沉淀法合成前驱体，经 1150℃烧结 3.5 h 得到近零膨胀 26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷，并利用 X 射线衍射仪、扫描电镜和热膨胀仪研究了原料中加入 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 对 26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的相组成、致密度和热膨胀性能的影响。研究结果表明，少量添加 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 可有效提高复合材料致密度，所得复合陶瓷的组分仍为立方结构的 $\alpha-ZrW_2O_8$ 和单斜的 $m-ZrO_2$，其中添加 2.21 wt%$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的复合材料的致密度达到理论密度的 98.67%，且对复合陶瓷的热膨胀性能影响不大。其促进致密化机制为晶界处低熔点液相物质 $Al_2(WO_4)_3$ 提高了复合材料的烧结性能，消除气孔促进致密化。

关键词： 烧结助剂；ZrW_2O_8；ZrO_2；近零膨胀；复合材料
中图分类号： TB332；TQ174.75$^{+8.2}$　　**文献标志码：** A

Densification of nearly-zero-thermal-expansion ZrW_2O_8/ZrO_2 ceramics synthesized by chemical co-precipitation method

ZHANG Zhiping, LIU Hongfei, CHENG Xiaonong*
(School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

Abstract: A kind of nearly-zero-thermal-expansion 26 wt% ZrW_2O_8/ZrO_2 ceramics was prepared by calcining the precursors synthesized by the chemical co-precipitation method at 1150℃ for 3.5 h. The effects of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ addition on the phase composition, density and thermal expansion properties of the 26 wt% ZrW_2O_8/ZrO_2 composites were investigated by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and dilatometry. The results indicate that the composites with $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ added in the precursor contain only $\alpha-ZrW_2O_8$ and $m-ZrO_2$ phases, and a small amount of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ additive can increase the density of the 26 wt% ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with slight effects on the thermal expansion properties. The relative density of the 26 wt% ZrW_2O_8/ZrO_2 composites doped 2.21 wt% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ can reach 98.67% of the theoretical density. The densification mechanism can be attributed to the formation of the $Al_2(WO_4)_3$ liquid phase, which accelerates the diffusion and promotes the sintering process and leads to the increasing of the density of the composites to some extent.

Keywords: sintering additive; ZrW_2O_8; ZrO_2; nearly zero thermal expansion; composites

随着电子、光学和微机械等领域的器件微型化和航空航天技术的发展，材料的精确尺寸对器件的功能至关重要。器件往往会因工作环境温度的变化而发生尺寸变化，导致器件的性能不稳定甚至失效。负热膨胀材料的发现为解决这类问题提供了可能，可以通过将具有负热膨胀系数与正热膨胀系数的材料进行复合，以期制备各种低热膨胀系数乃至零膨胀系数的复合材料。其中负热膨胀材料 ZrW_2O_8 因响应温度范围宽（−273～777℃）、负热膨胀系数大（-8.9×10^{-6} K^{-1}）且各向同性等特点而倍受关注[1-6]。ZrO_2 是重要的结构与功能材料之一，它被广泛应用于光、电、磁、热等各个领域。ZrO_2 在 0～1000℃之间的热膨胀系数约为 10×10^{-6} K^{-1}，与 ZrW_2O_8 的热膨胀系数绝对值相近，而且在烧结过程中 ZrO_2 与 ZrW_2O_8 之间不发生反应[7]，因此有可能制备热膨胀系数可控或零膨胀的

收稿日期： 2008-06-23；**收修改稿日期：** 2008-09-18
基金项目： 国家自然科学基金(50372027；50442023)；江苏省高校自然科学重大基础研究(06KJA43010)；江苏大学博士创新基金(CX07B-15x)
通讯作者： 程晓农，教授，博导，主要从事复合材料合成与性能研究　E-mail：skyt79@ujs.edu.cn

ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料。

从 ZrO_2 - WO_3 相图可知，ZrW_2O_8 只在1105～1231℃范围内热力学稳定，熔点为1231～1257℃[7-8]，而要得到致密的 ZrO_2 陶瓷，烧结温度要高于1400℃，在此温度下 ZrW_2O_8 已经熔化，所以合成 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料的温度不能充分使 ZrO_2 烧结致密。为了改善 ZrO_2 烧结不充分的问题，获得致密的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷，须添加适当的烧结助剂。据文献报道[9-10]，添加少量 Al_2O_3 可以明显改善 ZrO_2 陶瓷的烧结性能，提高其致密度。在前期的工作中，本文作者采用化学共沉淀法合成了不同比例的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料，并探索了其热膨胀性能。本文中拟尝试在合成近零膨胀26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料的原料中添加硝酸铝[$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]，使生成的前驱体中包含 $Al(OH)_3$ 沉淀，在后续的焙烧过程中分解转变为 Al_2O_3 来提高复合材料的烧结性能，以期制备出结构致密、性能优异的低膨胀复合材料，并对其致密化机制进行初步分析。

1　实验过程

1.1　样品的合成

化学共沉淀法合成近零膨胀26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料(文中简称 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料)。选用分析纯的硝酸氧锆[$ZrO(NO_3)_2 \cdot 5H_2O$]和钨酸铵($H_{40}N_{10}O_{41}W_{12} \cdot xH_2O$)作为原料。按最终产物中 ZrW_2O_8 质量分数为26%计算并称取原料，将称取的钨酸铵和硝酸氧锆分别溶于适量的去离子水中，制成浓度为0.2 mol/L的 W^{6+} 溶液和0.2 mol/L的 Zr^{4+} 溶液。以双滴法将 W^{6+} 溶液与 Zr^{4+} 溶液按适当比例滴加到25 mL去离子水中，同时在滴加的过程中通过滴加氨水和硝酸，调节混合溶液的pH值，使其保持在8左右，边滴加边强力搅拌，有白色沉淀析出，继续搅拌2 h。将反应溶液静止，进行老化处理12～24 h，吸取上层清液，往清液中滴加氨水洗涤直至溶液中不再产生白色沉淀物。将沉淀物在80℃烘干得到白色前驱体，将前驱体于箱式炉中在600℃保温4 h，取出空冷后研磨。在160 MPa下冷压成型，然后置于封闭的铂金坩埚内，于1150℃烧结3.5 h后淬冷得到 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料。对于添加烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料制备时，将硝酸铝[$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$]溶于适量的去离子水中制成浓度为0.2 mol/L Al^{3+} 溶液，在合成前驱体时，与 W^{6+} 溶液和 Zr^{4+} 溶液同时滴加，其余制备步骤相同。

1.2　样品的表征

在Rigaku D/max2500型X射线衍射仪上测定样品的物相结构，辐射源采用CuK_α(λ=0.15418 nm)，以7°/min速度连续扫描。采用XL-30ESEM型扫描电子显微镜(电压为20 kV)观察样品的断面形貌。采用NETZSCH DIL 402EP热膨胀仪测量样品的热膨胀系数，试样尺寸为5 mm×5 mm×35 mm，以 Al_2O_3 作参考材料和推动杆，升温速率为10℃/min。

采用阿基米德排水法测定复合陶瓷的体积密度。将样品洗干净，放入恒温干燥箱内，在110℃温度下恒温干燥4 h，再放入干燥皿内冷却到室温，用电子分析天平称出样品在空气中的质量 W_1(g)；然后把样品放入水中煮沸10 min，称出样品在蒸馏水中的悬浮质量 W_2(g)。

2　结果分析与讨论

2.1　近零膨胀 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料

图1为采用共沉淀法合成前驱体，经1150℃烧结3.5 h所得最终产物、纯 ZrW_2O_8 和纯 ZrO_2 的X射线衍射图谱。通过对比发现，ZrW_2O_8/ZrO_2 产物由 ZrO_2 和 ZrW_2O_8 两相组成，不含其它杂质。与PDF卡对照，该条件下生成的是立方结构的α-ZrW_2O_8 相和单斜的m-ZrO_2 相。

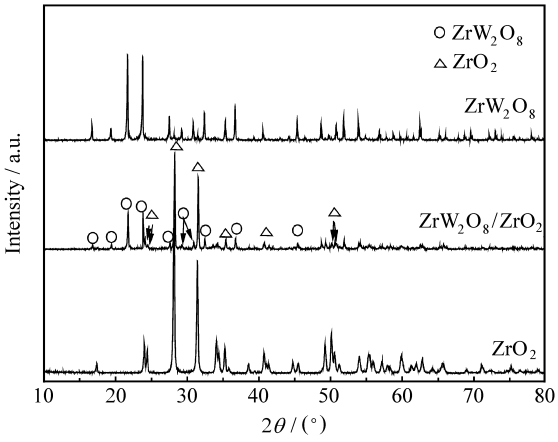


图1　纯 ZrW_2O_8、ZrW_2O_8/ZrO_2 和纯 ZrO_2 的X射线衍射图谱

Fig. 1　X-ray diffraction patterns for pure ZrW_2O_8, ZrW_2O_8/ZrO_2 and pure ZrO_2

由于复合材料中 ZrW_2O_8 在750℃左右将发生分解[7]，将合成的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷在30～600℃温度范围内进行热膨胀性能测试。用热膨胀

仪测定样品热膨胀系数，得到样品相对膨胀随温度变化的曲线，如图 2 所示，其平均线膨胀系数可以由曲线的平均导数值计算得到。为了便于分析，在图 2 中将 ZrO_2 和 ZrW_2O_8 陶瓷的热膨胀曲线也标了出来。由图可见，共沉淀法合成的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的热膨胀系数介于纯 ZrW_2O_8 和 ZrO_2 陶瓷的之间。计算得到 ZrW_2O_8/ZrO_2 的膨胀系数在 30～600 ℃为 -0.5649×10^{-6} K^{-1}，近似为零。由于 ZrW_2O_8 在 150～160℃之间发生 $\alpha-ZrW_2O_8\rightarrow\beta-ZrW_2O_8$ 相变，相变伴随有体积的不均匀变化，导致热膨胀曲线在 160～188℃之间发生不均匀变化。

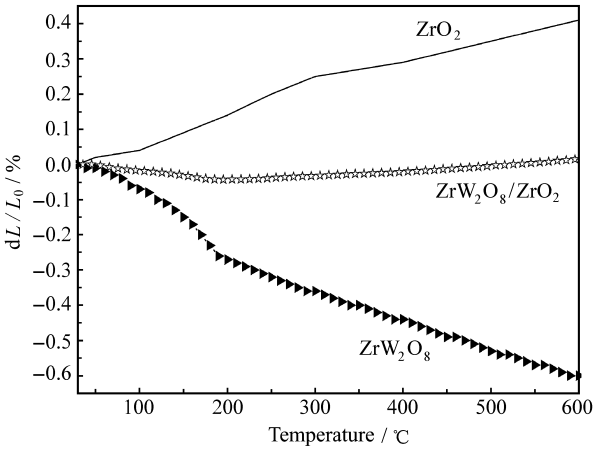


图 2　ZrO_2、ZrW_2O_8 及 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的热膨胀曲线

Fig. 2　Thermal expansion curves of ZrO_2, ZrW_2O_8 and ZrW_2O_8/ZrO_2 ceramics

2.2　添加烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料

2.2.1　XRD 结果分析

图 3 为 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料中分别添加 0.74 wt%、1.47 wt% 和 2.21 wt% 烧结助剂 $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$、经 1150 ℃热处理 3.5 h 后所得产物的 XRD 图谱。通过与共沉淀法合成未添加烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷 XRD 图谱对比发现，添加烧结助剂前后所得产物的 XRD 图谱相似，产物的组分仍为立方结构的 $\alpha-ZrW_2O_8$ 相和单斜的 $m-ZrO_2$ 相。Al_2O_3 和 WO_3 在 1000 ℃发生反应生成 $Al_2(WO_4)_3$[11]，添加烧结助剂的复合材料的前驱体经过 600 ℃预烧后转变为 ZrO_2、WO_3 和 Al_2O_3，但由于 Al_2O_3 的含量极少，最终产物中生成的微量 $Al_2(WO_4)_3$ 不在仪器的检测精度之内，所以在 XRD 图谱中未出现其特征峰。

2.2.2　热膨胀性能分析

加入不同质量分数的 $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 所

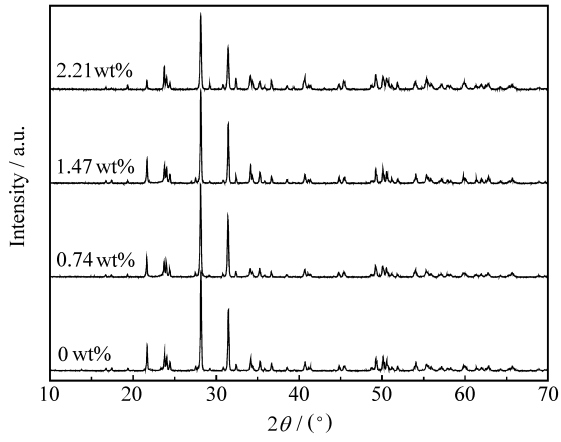


图 3　添加不同质量分数烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷经 1150 ℃热处理 3.5 h 后的 XRD 图谱

Fig. 3　XRD patterns of ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with different mass fractions of sintering additive after sintering at 1150 ℃ for 3.5 h

得 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的热膨胀曲线如图 4 所示。为了便于比较分析，将未添加烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料的热膨胀曲线图也标了出来。从图 4 可以看出，添加烧结助剂前后复合陶瓷的热膨胀曲线变化不大。添加 0.74 wt%、1.47 wt% 和 2.21 wt% $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷在 30～600℃区间的平均热膨胀系数分别为 0.1197×10^{-6} K^{-1}、-0.1294×10^{-6} K^{-1} 和 -0.319×10^{-6} K^{-1}。分析发现：添加微量的 $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$，复合材料的热膨胀系数仍在近零范围内，随着添加剂含量的增加，复合材料的热膨胀系数逐渐减小。

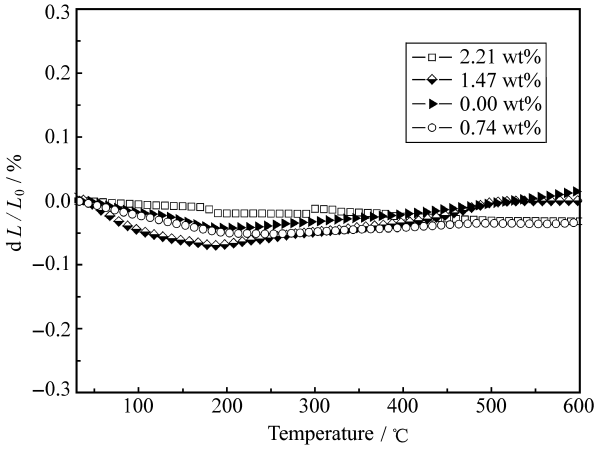


图 4　添加不同质量分数烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的热膨胀曲线

Fig. 4　Thermal expansion curves for ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with different mass fractions of sintering additive

2.2.3　产物致密度分析

样品的密度用下式计算：

$$\rho = \frac{W_1}{W_1 - W_2} \cdot \rho_L$$

式中，ρ_L 为室温下蒸馏水的密度（g/cm^3）。根据 ZrO_2（5.817 g/cm^3）和 ZrW_2O_8（5.090 g/cm^3）的理论密度[12]计算得到 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的理论密度为 5.6063 g/cm^3。密度与理论密度的比值得到样品的相对密度。

表 1 列出了实验测得的添加烧结助剂 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的致密度（用于测试的陶瓷成型体烧结前的尺寸为 Φ15 mm×4 mm）。从表 1 可以看出，随着烧结助剂的增加（$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O \leqslant 2.21$ wt%），复合材料的相对密度不断提高，最高达到理论密度的 98.67%，表明烧结助剂的加入加速了复合材料的致密化进程，复合材料的致密度不断提高。

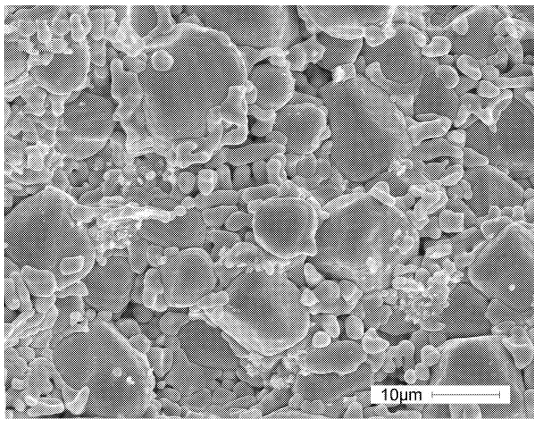
表 1　添加不同质量分数烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的致密度

Table 1　Relative density of ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with different mass fractions of sintering additive

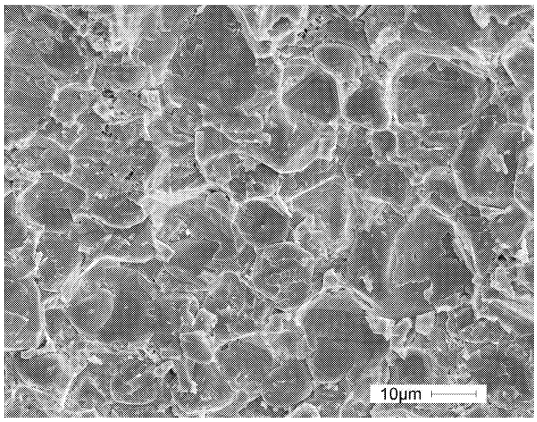
Mass fraction of $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$/%	Density/(g·cm^{-3})	Relative density/%
0.00	4.9879	88.91
0.74	5.4353	96.95
1.47	5.4695	97.56
2.21	5.5317	98.67

2.2.4　SEM 结果分析

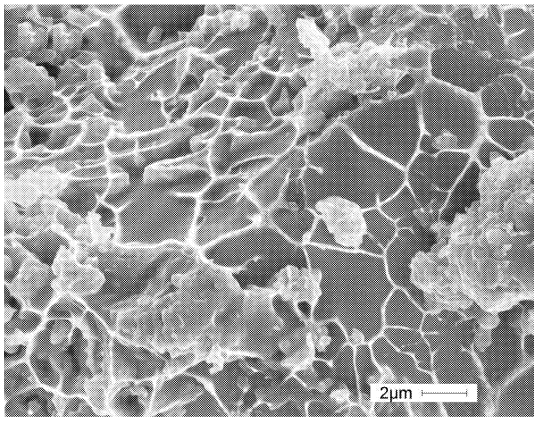
图 5(a)为未添加烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的断面形貌，图中 ZrO_2 由于烧结不充分，呈现疏松状态小颗粒，块状大颗粒为 ZrW_2O_8，大小颗粒成分的确定以 EDS 点分析颗粒元素为依据[13]。原料中添加 2.21 wt% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 经 1150℃烧结 3.5 h 得到的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的断面形貌如图 5(b)、5(c)所示。通过对比发现，加入烧结助剂后，复合陶瓷中 ZrO_2 与 ZrW_2O_8 两相结合紧密，气孔率明显降低，而且 ZrO_2 疏松颗粒逐渐消失。这可能是因为加入烧结助剂的 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷中，烧结时在晶界形成低熔点液相物质 $Al_2(WO_4)_3$，起着消除气孔促进致密化的作用。在 800℃时，前驱体中的烧结助剂已经结晶转变为 Al_2O_3[14-15]，1000℃开始与原料中 WO_3



(a) Without $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$



(b) With 2.21 wt% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$



(c) With 2.21 wt% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$

图 5　添加烧结助剂前后 ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷的 SEM 照片

Fig. 5　SEM images for ZrW_2O_8/ZrO_2 ceramics with 2.21 wt% $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ and without additive

发生反应生成 $Al_2(WO_4)_3$[11]。从图 6 可见，DSC 曲线斜率从 1130℃开始发生急剧变化，同时对应 TG 曲线有明显质量损失，可见其熔点约为 1130℃。在 1150℃热处理条件下，Al_2O_3 和 WO_3 反应生成的 $Al_2(WO_4)_3$ 已经熔化，$Al_2(WO_4)_3$ 液相降低了扩散传质的阻力，提供了高扩散率的通道，有助于物质传输到气孔而致密化，加速了复合

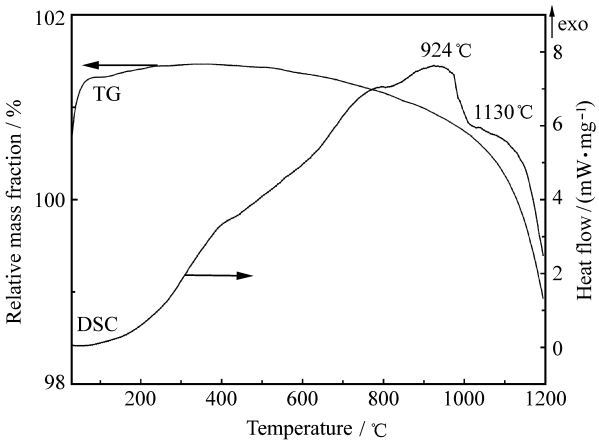


图 6 $Al_2(WO_4)_3$ 的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 6 TG and DSC curves for $Al_2(WO_4)_3$

材料的烧结进程。根据上述分析，图 5(c)中观察到的断面处线型网状物质，应为晶界相 $Al_2(WO_4)_3$ 分布在复合材料的晶界处。

3 结 论

（1）采用共沉淀法合成前驱体，在 1150℃烧结 3.5 h 合成了高纯度的 26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合陶瓷，热膨胀仪测得在 30～600 ℃其平均热膨胀系数为-0.5649×10^{-6} K^{-1}。

（2）前驱体中添加硝酸铝 $Al(NO_3)_3\cdot9H_2O$ 后，所得复合陶瓷的组分仍为立方结构的 α－ZrW_2O_8 相和单斜的 m－ZrO_2 相，且可有效提高 26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料的致密度。其致密化机制可以归结于晶界处形成的低熔点液相物质 $Al_2(WO_4)_3$，起着消除气孔促进致密化的作用。

（3）微量烧结助剂的添加，在提高近零膨胀 26 wt%ZrW_2O_8/ZrO_2 复合材料致密度的同时对其热膨胀系数影响不大。

参考文献：

[1] Mary T A, Evans J S O, Sleight A W, et al. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8[J]. Science, 1996, 272(5): 90-92.

[2] Evans J S O, Mary T A. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8[J]. Chem Mater, 1996, 8: 2809-2823.

[3] Evans J S O, Hu Z, Jorgensen J D, et al. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8[J]. Science, 1997, 275(3): 61-65.

[4] Perottoni C A, Jornada J A H. Pressure-induced amorphization an negative thermal expansion in ZrW_2O_8[J]. Science, 1998, 280(8): 886-889.

[5] Ravindran T R, Arora A K, Mary T A. High pressure behavior of ZrW_2O_8: Gruneisen parameter and thermal properties [J]. Phys Rev Lett, 2000, 84(17): 3879-3882.

[6] 王 聪，王天民，沈 容，梁敬魁. 新型负热膨胀氧化物材料的研究[J]. 物理，2001，12(30)：772-777.
Wang Cong, Wang Tianmin, Shen Rong, Liang Jingkui. A new type of negative thermal expansion oxides[J]. Physica, 2001, 12(30): 772-777.

[7] Chang L L Y, Scroger M G, Philips B. Condensed phase relations in the systems $ZrO_2-WO_2-WO_3$ and $HfO_2-WO_2-WO_3$[J]. Ceram Soc, 1967, 50(2): 211-215.

[8] 沈 容，王 聪，王天民. “负热膨胀”氧化物材料的研究现状[J]. 无机材料学报，2002，17(6)：1089-1094.
Shen Rong, Wang Cong, Wang Tianmin. Progress in research on negative thermal expansion of ZrW_2O_8 [J]. Inorganic Materials, 2002, 17(6): 1089-1094.

[9] Gandhi A S, Jayaram V, Chokshi A H. Dense amorphous zirconia-alumina by low-temperature consolidation of spray-pyrolyzed powders [J]. Am Ceram Soc, 1999, 10: 2613-2618.

[10] Balmer M L, Lange F F, Jayaram V, et al. Development of nano-composite microstructures in $ZrO_2-Al_2O_3$ via the solution precursor method [J]. Am Ceram Soc, 1995, 6: 1489-1494.

[11] Susnik D, Holc J, Hrovat M, et al. Influence of alumina addition on characteristics of cubic zirconia [J]. Mater Sci Lett, 1997, 16: 1118-1120.

[12] Niwa E, Wakamiko S, Ichikawa T, et al. Preparation of dense $ZrO_2-ZrW_2O_8$ cosintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients [J]. Ceram Soc of Japan, 2004, 112(5): 271-275.

[13] 杨新波，程晓农，严学华. ZrW_2O_8/ZrO_2 可控热膨胀复合材料的制备[J]. 复合材料学报，2007，3(24)：147-153.
Yang Xinbo, Cheng Xiaonong, Yan Xuehua. Preparation of ZrW_2O_8/ZrO_2 composites with controllable thermal expansion [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 3(24): 147-153.

[14] 崔香枝，贾晓林，钟香崇. 氢氧化铝热分解制备 α-Al_2O_3 纳米粉体[J]. 耐火材料，2006，40(5)：353-357.
Cui Xiangzhi, Jia Xiaolin, Zhong Xiangchong. Preparation of α-Al_2O_3 nanopowder by thermal decomposition of aluminum hydroxide [J]. Naihuo Cailiao, 2006, 40(5): 353-357.

[15] Yen F S, Wang M Y, Chang J L. Temperature reduction of γ to α phase transformation induced by high-pressure pretreatments of nano-sized alumina powders derived from boehmite [J]. Cryst Growth, 2002, 236(2): 197-209.