

Влияние отжига на структуру и фазовые превращения в керамических порошках $ZrO_2 - MgO$

А. В. Канаки, С. П. Буюкова, С. Н. Кульков

Исследованы структура и фазовый состав порошков $ZrO_2 - MgO$ с содержанием MgO от 9 до 43 мол. %, полученных плазмохимическим методом, после отжига при температурах от 700 до 1400 °С. Проведены дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ порошков. Установлено, что в ходе нагрева потеря массы и энергия эндотермических реакций возрастают с увеличением содержания MgO . В исходном состоянии порошки при содержании более 25 мол.% MgO являются пересыщенными твердыми растворами кубического ZrO_2 . До 420 °С в порошках наблюдаются процессы десорбции воды и разложение остаточных нитратов. Эндотермический пик при высоких температурах обусловлен процессом дегидратации и распадом кубического твердого раствора ZrO_2 .

Ключевые слова: диоксид циркония, оксид магния, фазовые превращения, эндотермическая реакция, дегидратация.

Введение

Керамика на основе ZrO_2 находит все большее применение в различных областях промышленности [1 – 4] благодаря уникальному сочетанию таких характеристик как: высокая прочность и огнеупорность, трещиностойкость, износостойкость, термическая стойкость, химическая устойчивость [3, 5 – 7].

В технологии керамики для получения “активных” к спеканию и высокодисперсных порошков используют физико-химические методы. Одним из таких методов является плазмохимический синтез, характеризующийся высокой производительностью и позволяющий получать оксиды металлов с высокой степенью гомогенности и малым размером кристаллитов [8]. Методом плазмохимии возможно получение пересыщенных твердых растворов на основе диоксида циркония находящихся в неравновесном состоянии, что в свою очередь влияет на параметры кристаллической структуры и фазовый состав порошков [8 – 10]. Кроме того, в результате запаса избыточной поверхностной энергии данные порошки характеризуются высокой активностью к спеканию. Известно так же, что активность к спеканию таких порошковых систем связана с изменением фазового состава, который в свою очередь зависит от вида и массовой доли вводимой

стабилизирующей добавки. В конечном итоге свойства материалов на основе ZrO_2 , получаемых из высокодисперсных порошков, непосредственно зависят от количества стабилизирующей добавки, от дефектности структуры порошка, дисперсности, от остаточных газообразных продуктов реакции при плазмохимическом синтезе оксидов.

Цель данной работы — исследование изменения структуры и фазового состава системы $ZrO_2 - MgO$ в широкой области содержания MgO после отжига в зависимости от количества вводимого стабилизатора, а так же анализ эндо- и экзотермических реакций в ходе нагрева.

Материалы и методика

В работе исследовали твердые растворы системы $ZrO_2 - X$ мол. % MgO ($X=9, 14, 25, 32, 43$), полученные разложением водных растворов солей металлов в плазме высокочастотного разряда.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический (ТГ) анализ проводили на дериватографе “STA 409 PC/PG” в динамической атмосфере аргона. Скорость нагрева была постоянной и составляла 10 °С/мин. Интервал изменения температур составил от 30 до 1400 °С. В эксперименте использовали тигли из корундовой

керамики. Газовый анализ проводили с использованием масс-спектрометра “QMS 403”.

Порошки всех составов отжигали в муфельной печи в температурном интервале 700 – 1400 °С (700, 900, 1100, 1400 °С) в течение 1 ч.

Фазовый состав и кристаллическую структуру порошков исследовали на дифрактометре “ДРОН-3” с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения с шагом 0,05°. Размер кристаллитов рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера для рефлексов (111) моноклинного ($m\text{-ZrO}_2$), тетрагонального ($t\text{-ZrO}_2$) и кубического ($c\text{-ZrO}_2$) диоксида циркония. Соотношение фаз ZrO_2 определяли по соотношению интегральных интенсивностей.

Результаты и обсуждение

Проведенные ТГ исследования показали, что для всех порошков процесс нагрева сопровождается потерей массы. Разница масс между исходными порошковыми пробами и нагретыми до температуры 1400 °С возростала с увеличением содержания оксида магния. Экстраполяцией полученной зависимости установлено, что при отсутствии стабилизирующей добавки потеря массы составляет около 3 %. На всех ТГ кривых, кроме участков с монотонным изменением массы, существуют температурные интервалы, в которых присутствуют участки с более интенсивным уменьшением массы порошковых проб. При 9 и 14 мол. % MgO первая интенсивная потеря массы на ТГ кривых происходит в температурном интервале 55 – 420 °С. При содержании в порошках более 25 мол. % оксида магния этот температурный интервал разделяется на два участка — 55 – 195 и 300 – 420 °С, где потеря массы постоянно увеличивается до содержания оксида магния 43 мол. %.

Проведенная дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что с увеличением содержания MgO в порошковой системе растет суммарная теплота эндотермических реакций. Для порошков всех составов наблюдаются два эндотермических пика: первый пик в температурном интервале 55 – 195 °С; второй пик гораздо большей величины — в интервале 430 – 1400 °С. При содержании оксида магния более 25 мол.% в интервале 300 – 400 °С появляется слабый третий пик (рис. 1а, 1б). Положение пиков (55 – 195 и 300 – 400 °С) на ДСК кривых соответствует температурным интервалам, в которых, согласно ТГ анализу, наблюдается интенсивная потеря массы.

Проведенный рентгенофазовый анализ показал присутствие в порошках высокотемпературной кубической ($c\text{-ZrO}_2$) и тетрагональной ($t\text{-ZrO}_2$)

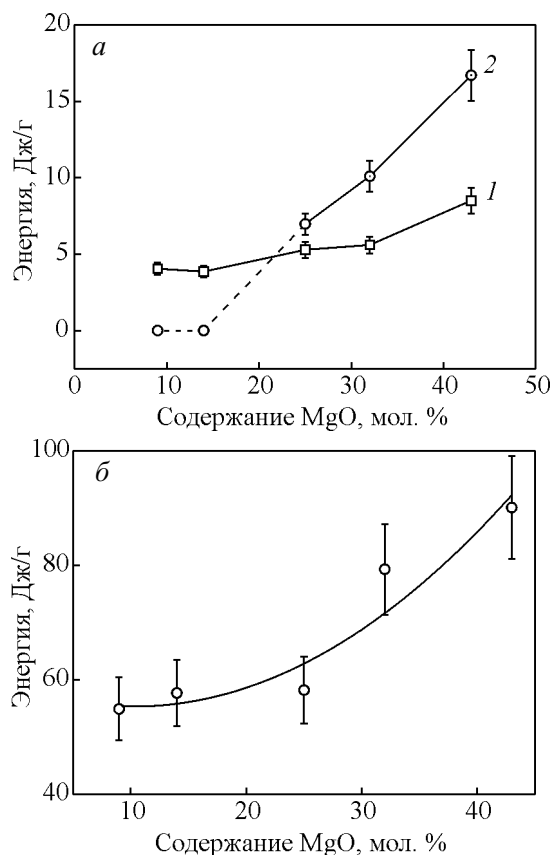


Рис. 1. Зависимость энергии, затрачиваемой на протекание эндотермической реакции в температурных интервалах °С: а: 1 – 55 – 195; 2 – 300 – 420; б – 430 – 1400, от содержания оксида магния.

модификаций ZrO_2 , а так же низкотемпературной моноклинной фазы ($m\text{-ZrO}_2$). Для порошков всех составов преобладает кубическая фаза ZrO_2 . Увеличение концентрации стабилизирующей добавки привело к росту содержания $c\text{-ZrO}_2$ и уменьшению доли моноклинной и тетрагональной фаз. При содержании стабилизатора более 25 мол. %, на дифрактограммах были обнаружены пики, принадлежащие MgO с кубическим типом кристаллической решетки. Данный факт свидетельствует о не полном растворении оксида магния в решетке ZrO_2 .

На рис. 2 представлен график изменения параметра кристаллической решетки $c\text{-ZrO}_2$ в зависимости от содержания MgO. Из литературных данных [11 – 13] известно, что в интервале от 1 до ~12 мол.% MgO параметр $c\text{-ZrO}_2$ имеет постоянную величину (область $t\text{-ZrO}_2 + c\text{-ZrO}_2$ на диаграмме состояния), в интервале от ~ 12 до ~18 мол.% MgO [11, 12] происходит уменьшение параметра решетки $c\text{-ZrO}_2$ (область существования только $c\text{-ZrO}_2$), при дальнейшем же увеличении содержания MgO параметр

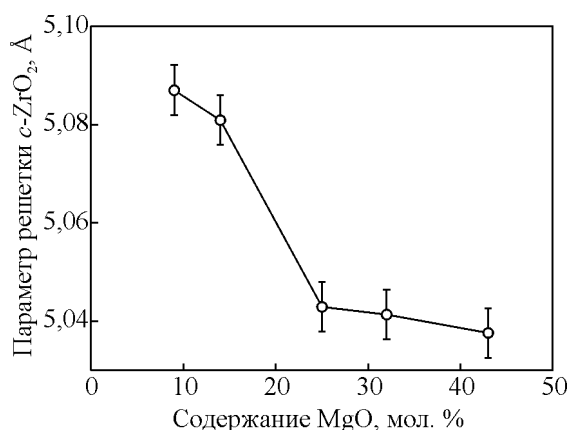


Рис. 2. Параметр кристаллической решетки кубической фазы ZrO₂ в исходной порошковой системе ZrO₂ – MgO.

решетки *c*-ZrO₂ остается практически неизменным, то есть достигается предел растворимости (область *c*-ZrO₂ + MgO). Так в работе [12] при $T = 1595\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 18 мол. % MgO параметр решетки уменьшается до 5,066 Å. В работе [13] за счет относительно высокой скорости охлаждения после горячего прессования значение параметра решетки *c*-ZrO₂ при содержании MgO от 25 мол.% составило порядка 5,0577 Å, однако при этом на соответствующих дифрактограммах присутствовали интенсивные рефлексы MgO, что свидетельствовало о не полном растворении MgO в ZrO₂. В нашем случае при увеличении MgO до 14 мол. % параметр кристаллической решетки уменьшается до 5,0809 Å, что вполне согласуется с литературными данными [12, 14]. При повышении содержания стабилизатора от 14 до 25 мол. % MgO наблюдается снижение параметра до 5,04 Å, что значительно меньше литературных данных (5,0577 Å при 25 мол. % MgO) [11, 12]. Такой результат обусловлен особенностью метода синтеза исследуемых порошков, а именно высокой скоростью охлаждения конечных продуктов, — $\sim 10^{-2} - 10^{-3}$ с. В результате происходит образование высокотемпературной модификации кубического ZrO₂ в неравновесном состоянии, представляющей собой пересыщенный твердый раствор с содержанием растворенного MgO, значительно большим, по сравнению с результатами, полученными в равновесных условиях. Исследование зависимости среднего размера кристаллитов показало, что с увеличением доли стабилизатора в смеси наблюдается уменьшение размера кристаллитов *m*-ZrO₂, *t*-ZrO₂, *c*-ZrO₂ от 32 до 25 нм и как следствие увеличение микроискажений кристаллической решетки. Размер кристаллитов MgO для всех порошков составил примерно 23 нм.

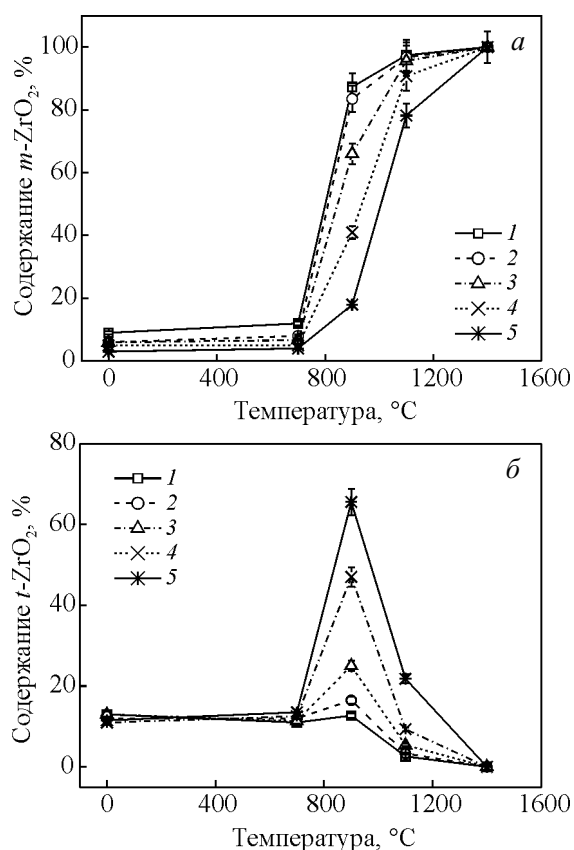


Рис. 3. Содержание фаз в зависимости от температуры отжига: а — моноклинной, б — тетрагональной, для сплавов с содержанием MgO, мол. %: 1 — 9, 2 — 14, 3 — 25, 4 — 32, 5 — 43.

На рис. 3а и 3б приведены зависимости содержания моноклинной и тетрагональной фаз ZrO₂ от температуры отжига. Видно, что отжиг при 700 °C практически не оказывает влияния на фазовый состав порошков, все значения находятся в пределах ошибки измерения.

Увеличение температуры до 900 °C приводит к значительным изменениям в фазовом составе. В образцах с содержанием 9 и 14 мол. % MgO происходит фазовый переход кубической фазы ZrO₂ в моноклинную, в ходе которого кубический ZrO₂ сначала переходит в тетрагональную фазу, а далее происходит *t* → *m* превращение мартенситного типа (*c*-ZrO₂ → *t*-ZrO₂ → *m*-ZrO₂). На соответствующих дифрактограммах рефлексы, принадлежащие *c*-ZrO₂, обнаружены не были. Количество *m*-ZrO₂ составило не менее 83 % (рис. 3), а содержание тетрагональной фазы — не более 17 %. В образцах с содержанием стабилизирующей добавки более 25 мол. % фазовый состав ZrO₂ представлен всеми тремя модификациями (*c*-ZrO₂, *t*-ZrO₂, *m*-ZrO₂). Увеличение содержания стабилизирующей добавки приводит к росту

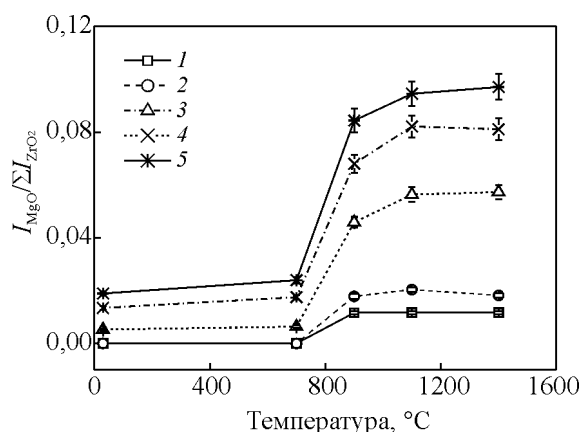


Рис. 4. Отношение интенсивности дифракционного максимума MgO (111) к сумме интенсивностей всех фаз диоксида циркония для сплавов с содержанием MgO, мол. %: 1 – 9, 2 – 14, 3 – 25, 4 – 32, 5 – 43.

тетрагональной фазы: так, в образцах с содержанием 25 мол. % MgO концентрация $t\text{-ZrO}_2$ составляет 25 %, в порошках ZrO_2 – 43 мол. % MgO фиксируется повышение количества тетрагональной фазы до 66 %. Так же наблюдалось уменьшение количества кубического диоксида циркония, в образце ZrO_2 – 43 мол. % MgO содержание $c\text{-ZrO}_2$ составило 16 %.

На рис. 4 показана зависимость отношения интегральной интенсивности рефлекса (111) MgO к сумме интегральных интенсивностей рефлексов (111) кубической, тетрагональной и моноклинной фаз ZrO_2 , от температуры, из которой видно, что после отжига при 900 °C в порошках, содержащих 25, 32 и 43 мол. % MgO происходит увеличение количества MgO, не растворенного в решетке ZrO_2 . Кроме того, на дифрактограммах образцов с 9 и 14 мол. % MgO были обнаружены рефлексы принадлежащие MgO с кубическим типом кристаллической решеткой, которых не наблюдали в исходных образцах и отожженных при 700 °C. Полученный результат согласуется с литературными данными и диаграммой фазовых состояний ZrO_2 – MgO [15, 16] и свидетельствует о том, что кубический твердый раствор диоксида циркония распадается на $t\text{-ZrO}_2$ и MgO.

При повышении температуры до 1100 °C в порошках всех составов продолжает наблюдаться увеличение содержания моноклинного диоксида циркония и уменьшения тетрагональной фазы. В образцах с содержанием MgO более 25 мол. % происходит завершение распада кубического твердого раствора диоксида циркония на ZrO_2 и MgO в результате чего содержание $c\text{-ZrO}_2$ уменьшается до нуля. Увеличение интенсивности рефлекса (111) MgO относительно рефлексов ZrO_2 после 900 °C так же свидетельствует о том, что для образцов ZrO_2 –

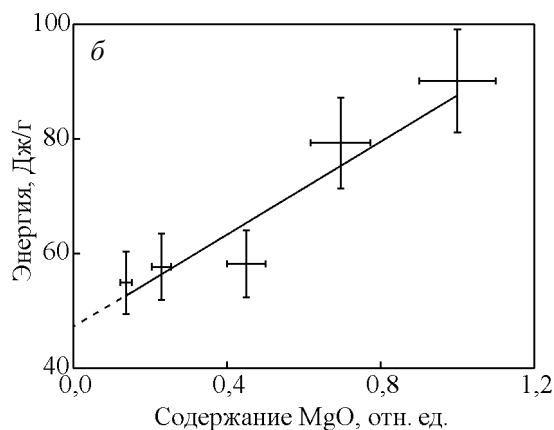
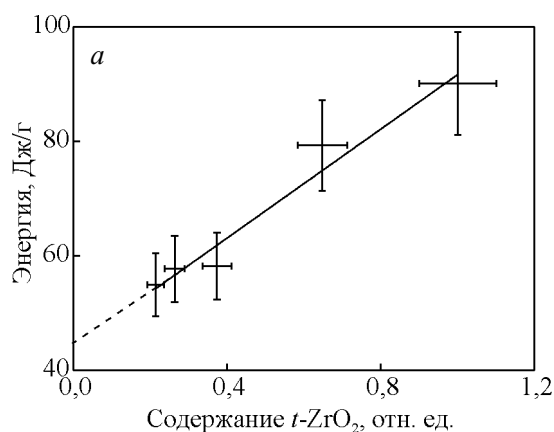


Рис. 5. Зависимость энергии, затрачиваемой на эндотермическую реакцию в интервале 430 – 1400 °C, от относительного содержания: а – $t\text{-ZrO}_2$, б – MgO, не растворенного в решетке ZrO_2 .

(25, 32, 43 мол. %) MgO продолжается распад кубического твердого раствора ZrO_2 (рис. 5б), о чём так же говорит уменьшение интенсивности рефлексов кубического ZrO_2 и увеличение интенсивности тетрагональной и моноклинной фаз. Расшифровка рентгенограмм снятых с порошков отожженных при температуре 1400 °C показала, что в порошках всех составов диоксид циркония представлен только низкотемпературным $m\text{-ZrO}_2$. С увеличением температуры отжига от 1100 до 1400 °C изменения количества MgO не растворенного в решетке ZrO_2 не наблюдали. Установлено, что в порошках ZrO_2 – (25, 32, 43 мол. %) MgO при 900 °C параметр кристаллической решетки кубического ZrO_2 увеличивается до 5,067 нм. Это связано с тем, что в ходе распада твердого раствора ZrO_2 происходит выход ионов Mg^{2+} из кристаллической решетки ZrO_2 . Так же следует отметить, что отжиг всех порошков происходил в среде кислорода, что соответственно не могло привести к изменению параметров кристаллической структуры. Рассчитанное значение тетрагональности

$t\text{-ZrO}_2$ для всех составов в процессе отжига остается величиной постоянной.

Полученные нами данные свидетельствуют о том, что с увеличением концентрации стабилизатора наблюдается увеличение температурного интервала, в котором происходит фазовый переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow t\text{-ZrO}_2$. Сравнение полученных результатов с литературными данными [10, 11, 19, 20] подтверждает, что в зависимости от количества и вида стабилизирующей добавки возможно изменение температурных границ, в которых происходит рекристаллизация ZrO_2 . Так в работе [19] установлено, что увеличение количества оксида алюминия приводит к смещению в сторону больших значений температурного интервала $T \rightarrow M$ превращения, а в порошках $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, полученных гидротермальным методом [20], дополнительное введение Al_2O_3 приводит к увеличению верхней границы температурного интервала, в котором наблюдается рекристаллизация $c\text{-ZrO}_2$.

Известно, что ультрадисперсные порошки обладают высокими адсорбционными свойствами [10, 17], поэтому первый эндотермический пик можно интерпретировать как десорбцию молекул воды с поверхности частиц порошка. Данное предположение так же подтверждается результатом ТГ анализа. Кроме того схожие данные были получены в работах, посвященных исследованию различных керамических порошков, в том числе и на основе диоксида циркония, синтезированных из солевых растворов, с использованием различных методик синтеза [10, 17]. Согласно данным исследования, для всех порошков, полученных из водных растворов солей, в температурном интервале 55 – 195 °С наблюдалось протекание эндотермической реакции, связанной с десорбцией молекул воды.

Согласно литературным данным [17, 18] в керамических порошках, полученных из водных растворов азотно-кислых солей металлов, до 400 °С возможно разложение остаточных нитратов с выделением оксидов азота. Поэтому второй эндотермический пик связан с разложением остаточных нитратов на оксид магния, диоксид циркония и оксид азота (NO_2 , N_2O , NO). Кроме того, в нашей работе была проведена масс-спектрометрия газов, выделяющихся при нагреве порошков, и было установлено, что в интервале от 300 до 400 °С наблюдается выделение N_2O и гидроксильной группы. В результате, сравнивая данные ДСК и рентгеноструктурного анализа отожженных порошков можно сделать вывод о том, что первые два эндотермических пика не связаны с фазовыми превращениями в диоксиде циркония.

Согласно литературным данным [14] при высоких температурах возможно протекание процесса

дегидратации, который сопровождается выделением атомов водорода, поэтому одним из возможных объяснений присутствия третьего эндотермического пика может являться распад ОН группы с выделением водорода и кислорода (согласно ТГ анализу). Однако согласно работе [14] данный процесс не является высоко энергетическим и не может объяснить значительного повышения энергии, затрачиваемой на протекание эндотермической реакции. Основным объяснением присутствия эндотермической реакции согласно рентгеноструктурному анализу является процесс распада кубического твердого раствора и переход ZrO_2 в низкотемпературную модификацию. На рис. 5 представлены графики отображающие взаимосвязь энергии затрачиваемой на данную эндотермическую реакцию от количества тетрагональной фазы ZrO_2 и MgO находящегося в свободном состоянии в процессе отжига. Видно, что для обоих случаев увеличение энергии затрачиваемой на эндотермический процесс сопровождается увеличением количества как $t\text{-ZrO}_2$, так и MgO . Приведенные зависимости хорошо описываются линейными функциями, а их экстраполяция на ось ординат показывает, что при отсутствии MgO и тетрагональной фазы ZrO_2 количество энергии, затрачиваемой на эндотермическую реакцию, является минимальным и составляет всего около 45 Дж/г. При появлении же тетрагонального ZrO_2 и оксида магния энергия эндотермической реакции возрастает до 56 Дж/г, а при дальнейшем увеличении их относительного содержания энергия увеличивается практически в два раза. В результате сравнения зависимостей представленных на рис. 3б, 5 можно сделать вывод о том, что увеличение границ температурного интервала, в котором происходит фазовый переход диоксида циркония в низкотемпературную моноклинную модификацию, является основной причиной возрастания энергии эндотермической реакции в интервале от 430 до 1400 °С [19, 20]. Проведено сравнение энергии, затрачиваемой на протекание эндотермической реакции, с литературными данными. В работах [21, 22] было установлено, что количество энергии, затрачиваемой на тетрагонально-моноклинный фазовый переход в химически чистом ZrO_2 составляет 5,71 кДж/моль, наши данные показывают, что энергия, затрачиваемая на протекание эндотермической реакции изменяется от 6,75 до 11,08 кДж/моль.

Выводы

По данным ДСК и ТГ анализа процесс нагрева порошковых проб керамики $\text{ZrO}_2\text{–MgO}$ до 1400 °С

сопровождается интенсивной потерей массы, которая возрастает с увеличением концентрации магния в исходном растворе солей циркония и магния. Дифференциальная сканирующая калориметрия показала, что общее количество энергии, затрачиваемое на протекание реакций, увеличивается с ростом содержания оксида магния в порошке. Для порошков всех составов в температурном интервале 55 – 195 °С наблюдается процесс десорбции воды, количество которой растёт с увеличением концентрации стабилизирующей добавки, а эндотермический пик в интервале температур от 300 до 420 °С, связан с разложением остаточных нитратов.

В исходном состоянии порошки ZrO_2-MgO , при содержании MgO от 25 до 43 мол. % включительно, представляют собой пересыщенные твердые растворы кубического ZrO_2 со следами тетрагональной и моноклинной фаз.

Эндотермический пик при высоких температурах обусловлен процессом дегидратации и распадом кубического твердого раствора ZrO_2 , сопровождающегося увеличением параметра кристаллической решетки $c-ZrO_2$ и образованием моноклинного ZrO_2 .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке МОН, соглашение №14.607.21.0056 (RFMEFI60714X0056).

Литература

1. Попильский Р.Я., Кондрашов Ф.В. Прессование керамических порошков. М.: Metallurgy, 1968, 272 с.
2. Калинович Д.Ф., Кузнецова Л.И., Денисенко Э.Т. Диоксид циркония: свойства и применение. Порошковая металлургия, 1987, № 1, с. 98 – 102.
3. Беляков А.В., Бакунов В.С. Создание прочных и трещиностойких структур в керамике. Стекло и керамика, 1998, № 1, с. 12 – 17.
4. Константинова Т.Е., Даниленко И.А., Токий В.В., Глазунова В.А. Получение нанодисперсных порошков диоксида циркония от новации к инновации. Наука и инновации, 2005, т. 1, № 3, с. 78 – 87.
5. Страхов В.И., Мигаль В.П. О фазовых соотношениях и свойствах материалов циркониево-периклазовых композиций. Огнеупоры и техническая керамика, 2009, № 10, с. 25 – 31.
6. Морозова Л.В., Васильева Е.А., Лапшин А.Е. Синтез нанокерамики в системе $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$. Огнеупоры и техническая керамика, 2004, № 11, с. 24 – 27.
7. Буякова С.П. Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе $ZrO_2(Me_xO_y)$. Перспективные материалы, 2007, № 6, с. 74 – 78.
8. Суздаев И.П. Суздаев П.И. Дискретность наноструктур и критические размеры нанокластеров. Успехи химии, 2006, т. 75, № 8, с. 715 – 775.

9. Буякова С.П., Кульков С.Н. Влияние механической обработки ультрадисперсного порошка $ZrO_2 + MgO$ (3 мас. %) на структуру получаемой керамики. Неорганические материалы, 2010, т. 46, № 10, с. 1277–1280.
10. Rezaei M., Alavi S.M. Synthesis of ceria doped nanozirconia powder by a polymerized complex method. J. Porous Material, 2008, no. 10, p. 117 – 125.
11. Stubican V.S. Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO , and $ZrO_2-Y_2O_3$. Advances in ceramics, 1980, v. 24, p. 71 – 82.
12. Yin Y., Argent B.B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2-CaO and ZrO_2-MgO . J. Phase Equilibria, 1993, v. 14, no. 4, p. 439 – 450.
13. Хахалкин В.В., Кульков С.Н. Влияние температуры горячего прессования на фазовый состав и параметры кристаллической структуры высокодисперсной порошковой системы ZrO_2-MgO Перспективные материалы, 2010, № 2, с. 98 – 102.
14. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю. М., Пальгуйев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью: состав, структура фазовые превращения. М.: Наука, 1987, 160 с.
15. Odnik H.M., McMurdie H.F. Phase diagrams for zirconium and zirconium system. Ed.: H.M. Ondik, H.F. McMurdie. Phase Diagram Data Center, Maryland 20899.
16. Du Y., Jin Z.P. CALPHAD: Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., 1991, v. 15, no. 1, pp. 59 – 68.
17. Kucza W., Oblakowski J. Synthesis and characterization of alumina- and zirconia-based powders obtained by the ultrasonic spray pyrolysis. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007, v. 88, no. 1, p. 65 – 69.
18. Shevchenko A.V., Ruban A.K. Hydrothermal synthesis of ultrafine zirconia powders. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1997, v. 36, no. 7 – 8, p. 420 – 424.
19. Kagawa M., Kikuchi M. Stability of ultrafine tetragonal ZrO_2 coprecipitated with Al_2O_3 by the spray-ICP technique. J. Amer. Ceram. Soc., 1983, v. 66, no. 11, p. 751 – 754.
20. Попов В.В., Петрунин В.Ф. Исследование процессов образования и устойчивости метастабильных фаз в нанокристаллическом ZrO_2 . Огнеупоры и техническая керамика, 2007, № 8, с. 8 – 13.
21. Yosuke Morija, Navrotsky A. High-temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal phase transition. J. Chem. Thermodynamics, 2006, v. 38, p. 211 – 223.
22. Lega D., Antonini A., Ciccioli A., Brutti S., Lenzuni P. Low scan rate DSC study of the monoclinic-tetragonal transition in zirconia. Thermochimica Acta, 2011, v. 524, p. 18 – 22.

References

1. Popilski R.Y., Kondrashov F.V. *Pressovanie keramicheskikh poroshkov* [Compression of ceramic powders]. Moscow, Metallurgy Publ., 1968, 272 p.

2. Kalinovich D.F., Kuznecova L.I., Denisenko E.T. Dioksid cirkonia: svoistva i primenenie [Zirconium oxide: properties and application]. *Poroshkovaya metallurgiya — Powder metallurgy*, 1987, no. 1, pp. 98 – 102.
3. Beliakov A.V., Bakunov V.S. Sozdanie prochnih i treschinostoykikh struktur v keramike [Creation of strong and fracture resistant structures in ceramic]. *Steklo i keramika — Glass and ceramic*, 1998, no. 1, pp. 12 – 17.
4. Konstantinova T.E., Danilenko I.A., Tokiy V.V. Poluchenie nanodispersnih poroshkov dioksida cirkonia na novacii k innovacii [Production of nano-dispersed zirconia powders from novation to innovation]. *Nauka I innovacii — Science and innovations*, 2005, vol. 1, no. 3, pp. 78 – 87.
5. Strahov V.I., Migal V.P. O fazovih sootnosheniah i svoistvah materialov cirkoniovo-periklazovih kompozicii [Phase relationship and properties of zirconia-periclase based materials]. *Ogneupori i tehničeskaya keramika — Refractories and technical ceramics*, 2009, no. 10, pp. 25 – 31.
6. Morozova L.V., Vasilieva E.A., Lapshin A.E. Sintez nanokeramiki v sisteme $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ [Synthesis of $ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2$ nanoceramics]. *Ogneupori i tehničeskaya keramika — Refractories and technical ceramics*, 2004, no. 11, pp. 24 – 27.
7. Buyakova S.P. Formirovanie strukturi v nanokristallicheskoi poroshkovoi sisteme $ZrO_2(Me_xO_y)$ [Formation of structure in $ZrO_2(Me_xO_y)$ nanocrystalline powder system] *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2007, no. 6, pp. 74 – 78.
8. Suzdalev I.P., Suzdalev P.I. Diskretnost nanostructure I kriticheskie razmeri nanoklasterov [Dispersity of nanostructures and critical dimensions of nanoclusters]. *Uspehi himii — Russian chemical reviews*, 2006, vol. 75, no. 8, pp. 715 – 750.
9. Kulkov S.N., Buyakova S.P. Vliyanie mehanicheskoi obrabotki ultradispersnogo poroshka $ZrO_2 + MgO$ (3 wt.%) na strukturu poluchaemoi keramiki [Effect of mechanical treatment of superdispersed ZrO_2+MgO powder on structure of sintered ceramic]. *Neorganicheskie materialy — Inorganic materials*, 2003, vol. 46, no. 10, pp. 1277 – 1280 (IF RISC 2011 0.495).
10. Rezaei M., Alavi S.M. Synthesis of ceria doped nanozirconia powder by a polymerized complex method. *J. Porous Material*, 2008, no. 10, pp. 117 – 125.
11. Stubican V. S. Phase equilibria and metastabilities in the systems ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO , and $ZrO_2-Y_2O_3$. *Advances in ceramics*, 1980, vol. 24, pp. 71 – 82.
12. Yin Y., Argent B.B. Phase diagrams and thermodynamics of the systems ZrO_2-CaO and ZrO_2-MgO . *J. Phase Equilibria*, 1993, vol. 14, no. 4, pp. 439 – 450.
13. Hahalkin V.V., Kulkov S.N. Vliyanie temperaturi goriachego pressovania na fazoviy sostav i parametric kristallicheskoi strukturi visokodispersnoy poroshkovoi sistemi ZrO_2-MgO [Effects of hot-pressing temperature on phase composition and crystalline structure of dispersed ZrO_2-MgO powder system]. *Perspektivnye materialy — Advanced materials* (in Rus), 2010, no. 2, pp. 98 – 102.
14. Strekalovski V.N., Polezhaev Y.M., Palguez S.F. *Oksidi s primesnoi razuporiadočhenosti* [Oxides with impurity disorder]. Moscow, Naika Publ., 1987, 160 p.
15. Helen M. Odnik, Howard F. McMurdie. Phase diagrams for zirconium and zirconium system. Ed. H.M. Ondik. H.F.McMurdie. Phase Diagram Data Center, Maryland 20899.
16. Du Y., Jin Z.P. Calphad: Computer coupling of phase diagrams thermochemistry, 1991, vol. 15 [1], pp. 59 – 68.
17. Kucza W., Oblakowski J. Synthesis and characterization of alumina- and zirconia-based powders obtained by the ultrasonic spray pyrolysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2007, vol. 88, no. 1, pp. 65 – 69.
18. Shevchenko A.V., Ruban A.K. Hydrothermal synthesis of ultrafine zirconia powders. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1997, vol. 36, no. 7 – 8, pp. 420 – 424.
19. Kagawa M., Kikuchi M. Stability of ultrafine tetragonal ZrO_2 coprecipitated with Al_2O_3 by the spray-ICP technique. *J.Amer. Ceram. Soc.*, 1983, vol. 66, no. 11, pp. 751 – 754.
20. Popov V.V., Petrunin V.F. Issledovanie processov obrazovania i ustoichivosti metastabilnih faz v nanokristallicheskom ZrO_2 [Research of formation processes and metastable phase stability of nanocrystalline ZrO_2]. *Ogneupori i tehničeskaya keramika — Refractories and technical ceramics*, 2007, no. 8, pp. 8 – 13.
21. Yosuke Morija, Navrotsky A. High-temperature calorimetry of zirconia: Heat capacity and thermodynamics of the monoclinic-tetragonal phase transition. *J. Chem. Thermodynamics*, 2006, vol. 38, pp. 211 – 223.
22. Lega D., Antonini A., Ciccioli A., Brutti S., Lenzuni P. Low scan rate DSC study of the monoclinic-tetragonal transition in zirconia. *Thermochimica Acta*, 2011, vol. 524, pp. 18 – 22.

Статья поступила в редакцию 22.06.2015 г.

Канаки Алексей Владимирович — ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), заведующий учебной лабораторией, специалист в области материаловедения керамических материалов. E-mail: KanakiA@mail.ru.

Буякова Светлана Петровна — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4), доктор технических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории физики наноструктурных функциональных материалов; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий (634050, г. Томск, пр. Ленина 30), профессор; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), профессор кафедры прочности и проектирования; специалист в области материаловедения металлических и керамических композитов со структурными превращениями. E-mail: sbuyakova@ispms.tsc.ru.

Кульков Сергей Николаевич — ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (634055, г. Томск, просп. Академический, 2/4), доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Институт физики высоких технологий (634050, г. Томск, пр. Ленина 30), профессор; ФГАОУ ВО Национальный исследовательский Томский государственный университет, Физико-технический факультет (634050, г. Томск, пр. Ленина, 36), заведующий кафедрой; специалист в области материаловедения металлических и керамических композитов со структурными превращениями. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru.

Effect of annealing on structure and phase transformations in ZrO₂ – MgO ceramic powders

A. V. Kanaki, S. P. Buyakova, S. N. Kulkov

Plasmochemical ZrO₂ – MgO powders, containing from 9 up to 43 mol.%, were studied after annealing in the range from 700 to 1400 °C. Crystalline structure and phase content were investigated, differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis were carried out. It has been found that during the heating mass loss and energy of endothermic reactions are growth with increasing of MgO content. In initial state powders containing more than 25 mol.% MgO corresponds to supersaturated solid solution of the cubic ZrO₂. There are water desorption and decomposition of residual nitrates up to 420 °C. Endothermic process at high temperatures is corresponds to dehydration and decomposition of cubic ZrO₂ solid solution.

Keywords: zirconia, magnesia, phase transformations, endothermic reaction, dehydration.

Kanaki Aleksey — National research Tomsk state university (634050, Tomsk Lenina Avenue, 36), head of educational laboratory, specialist in the field of materials science of ceramic materials. E-mail: KanakiA@mail.ru.

Buyakova Svetlana — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia), Dr.Sci. (Eng), professor, senior staff scientist of Laboratory; National research Tomsk Polytechnic university (30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050), Institute of High Technology Physics, professor; National research Tomsk state university (634050, Tomsk Lenina Avenue, 36), faculty of Physics and engineering, professor; specialist in the field of materials science of metal and ceramic composites with structural transformations. E-mail: sbuyakova@ispms.tsc.ru.

Kulkov Sergei — Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia), D.Sci., professor, head of laboratory; National research Tomsk Polytechnic University (30 Lenin Avenue, Tomsk, 634050), institute of High Technology Physics, professor; National research Tomsk State University (634050, Tomsk Lenina Avenue, 36), faculty of Physics and Engineering, head of Department; specialist in the field of materials science of metal and ceramic composites with structural transformations. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru.