

УДК 538.975

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТА ЦИРКОНИЯ С АНОМАЛЬНЫМИ ТЕПЛОВЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Дедова Елена Сергеевна,

инженер ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук, Россия, 634021, г. Томск,
пр. Академический, дом 2/4. E-mail: lsdedova@yandex.ru

Шадрин Владимир Сергеевич,

студент физико-технического факультета ФГБОУ ВПО «Национальный
исследовательский Томский государственный университет», Россия,
634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 36. E-mail: vshadrin91@gmail.com

Губанов Александр Иридиевич,

канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотр. ФГБУН Институт неорганической
химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии
наук, Россия, 630090, г. Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, дом 3.
E-mail: gubanov@niic.nsc.ru

Кульков Сергей Николаевич,

д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий лаб. физики наноструктурных
функциональных материалов ФГБУН Институт физики прочности
и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук,
Россия, 634021, г. Томск, пр. Академический, дом 2/4.
E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

Актуальность работы обусловлена недостатком систематических исследований структурно-фазовых превращений вольфрамата циркония при повышении температуры.

Цель работы: изучение структуры и свойств вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

Методы исследования: высокотемпературный *in situ* рентгенофазный и рентгеноструктурный анализы; уточнение структуры методом Ритвельда проводилось в программе TOPAS v.4.2 (Bruker); термогравиметрическая дифференциально-сканирующая калориметрия, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия.

Результаты: Показано, что вольфрамат циркония состоит из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру. Полученный материал стабилен в температурном диапазоне от 25 до 540 °С. Повышение температуры инициирует изменение структуры, приводящее к разложению ZrW_2O_8 на ZrO_2 и WO_3 . Вольфрамат циркония, полученный гидротермальным синтезом, имеет отрицательный коэффициент теплового расширения от 25 до 750 °С.

Ключевые слова:

Вольфрамат циркония, отрицательный коэффициент теплового расширения, гидротермальный синтез, фазовые превращения, металлокерамика.

Введение

Исследование материалов, обладающих аномальными тепловыми свойствами, является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения, поскольку композиционные материалы, полученные с добавлением таких материалов, могут найти широкое применение, например, в микроэлектронике [1], медицине [2], производстве высокоточных оптических зеркал [3]. Введение частиц, обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения (КТР), в металл позволяет реализовать не только дисперсное упрочнение материала, но и увеличить его прочность за счет формирования внутренних сжимающих напряжений, вызванных разностью коэффициентов теплового расширения исходных компонентов. В связи с вышесказанным, вольфра-

мат циркония является перспективным материалом благодаря изотропному отрицательному коэффициенту теплового расширения в области от очень низких (-270 °С) до высоких (770 °С) температур [4].

Известно, что решающее влияние на структуру и, как следствие, на свойства материала оказывает метод получения. Гидротермальный метод позволяет синтезировать порошки с высокой степенью гомогенности и с маленьким размером частиц. Получение вольфрама циркония гидротермальным методом основано на низкотемпературном разложении прекурсора $ZrW_2O_8(OH_{1.5}, Cl_{0.5}) \cdot 2H_2O$ [5]. Тем не менее, в настоящее время наблюдается недостаток систематических исследований структурно-фазовых превращений при нагреве вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом.

В связи с этим целью настоящей работы является изучение структуры и свойств вольфрамата циркония, полученного гидротермальным методом.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов для получения прекурсора использовали: $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а.), $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.) и HCl (х.ч.). Гидротермальная реакция осуществлялась при температуре 160°C в течение 36 часов. Для получения монофазного порошка ZrW_2O_8 синтезированный прекурсор отжигали при температуре 570°C в течение 1 часа на воздухе. Тепловой режим выбран в соответствии с результатами, полученными в [5].

Высокотемпературные *in situ* рентгеноструктурные и рентгенофазовые исследования порошка проводились на дифрактометре Bruker D8 с фильтрованным CuK_α излучением. Уточнение атомных координат и межатомных расстояний проводилось с помощью метода Ритвельда [6] в программе TOPAS v.4.2 (Bruker). Термический анализ осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter в платиновом тигле в кислород-аргоновой смеси (20 % O_2). Исследование формы и размеров частиц проводилось на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2100.

Результаты

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показали, что порошок ZrW_2O_8 состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру (рис. 1). Средний размер блоков и средний поперечный размер вытянутых частиц, определенные методом случайных секущих [7], составили 0,2 мкм. Средний продольный размер был равен 1,3 мкм. Проведенный EDAX анализ показал, что количество атомов составляло $\text{O}=59,85$, $\text{W}=27,09$, $\text{Zr}=13,06$ ат. %, при этом отношение атомов $\text{Zr}:\text{W}=1:2,07$, что соответствует соединению вольфрамата циркония, $\text{Zr}:\text{W}=1:2$ [1]. Анализ отражений, наблюдаемых на микродифракционной картине, свидетельствует о формировании кубической структуры.

Согласно проведенным ранее исследованиям [5], порошок прекурсора $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ состоял из частиц двух видов: агломераты, представляющие собой сросшиеся вытянутые частицы, $\langle d \rangle = 60$ нм, и одиночные продолговатые, средний поперечный размер равен 0,2 мкм. Таким образом, можно сделать вывод, что образованные кристаллы ZrW_2O_8 обладают изоморфизмом с кристаллами $\text{ZrW}_2\text{O}_7(\text{OH}_{1,5}\text{Cl}_{0,5}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – наследуют форму, размер и габитус.

В табл. 1, 2 приведены рассчитанные с помощью метода Ритвельда значения координат атомов, межатомных расстояний в структуре вольфрамата циркония, полученного гидротермальным синтезом. Здесь же для сравнения приведены аналогичные характеристики для ZrW_2O_8 , синте-

зированного твердофазной реакцией, взятые из работы [4]. Видно, что вычисленные значения отличались от теоретических, разница не превышала в среднем 5 %.

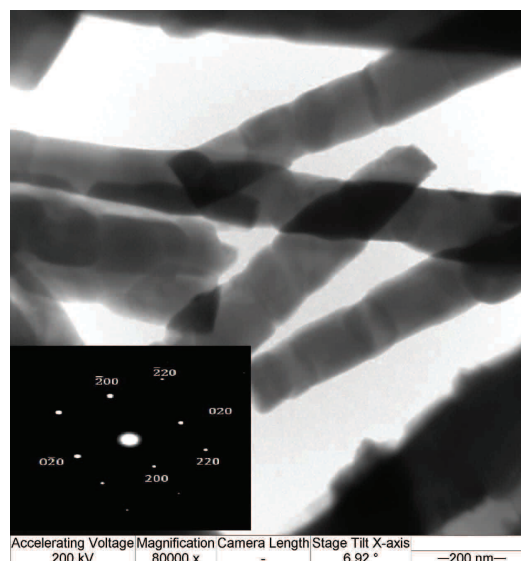


Рис. 1. ПЭМ изображение и микродифракционная картина в плоскости [001] синтезированного порошка ZrW_2O_8

Таблица 1. Сравнение координат атомов структур ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным методом и твердофазной реакцией [4]

Атом	Гидротермальный метод			Твердофазная реакция		
	x/a	y/b	z/c	x/a	y/b	z/c
Zr1	-0,0029	-0,0029	-0,0029	0,0003	0,0003	0,0003
W1	0,3461	0,3461	0,3461	0,3412	0,3412	0,3412
W2	0,6031	0,6031	0,6031	0,6008	0,6008	0,6008
O1	0,2244	0,4457	0,4489	0,2071	0,4378	0,4470
O2	0,7803	0,5907	0,5601	0,7876	0,5694	0,5565
O3	0,4712	0,4712	0,4712	0,4916	0,4916	0,4916
O4	0,2390	0,2390	0,2390	0,2336	0,2336	0,2336

Таблица 2. Сравнение межатомных расстояний в структурах ZrW_2O_8 , полученных гидротермальным методом и твердофазной реакцией [4]

Связь	Гидротермальный метод	Твердофазная реакция
W1-O1	1,815	1,798
W1-O3	2,405	2,386
W1-O4	1,706	1,709
W2-O2	1,786	1,782
W2-O3	1,718	1,733
Zr-O2	2,107	2,108
Zr-O1	2,045	2,042

На основе вычисленных координат атомов и межатомных расстояний была построена трехмерная модель синтезированного вольфрамата циркония (рис. 2). Кристаллическая решетка аналогична структурам, описанным в литературе [4, 8], и представлена октаэдрами ZrO_6 и тетраэдрами WO_4 , жестко связанными общими атомами кислорода, формируя связь $\text{Zr}-\text{O}-\text{W}$. Каждый атом кислоро-

да, связанный с атомом вольфрама, приводит к асимметрии тетраэдра WO_4 . Остальные два атома кислорода не связаны с атомами циркония и завершают тетрагональную координацию атомов вольфрама (рис. 2).

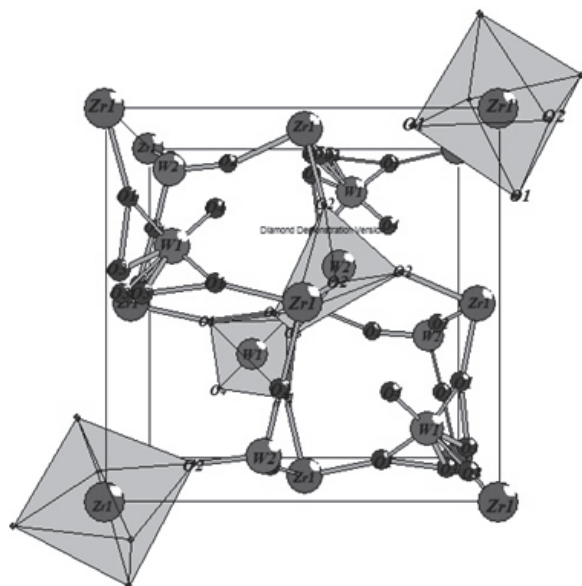


Рис. 2. Трехмерная модель синтезированного ZrW_2O_8

На рис. 3 приведены результаты высокотемпературных *in situ* рентгеновских исследований. При нагревании ZrW_2O_8 от комнатной температуры до 150 °C на рентгенограммах наблюдалось постепенное уменьшение интенсивности рефлексов от плоскостей (1 1 1), (2 2 1) и (3 1 0) вплоть до их полного исчезновения при температурах выше 200 °C. Повышение температуры до 600 °C привело к появлению слабых дифракционных линий, соответствующих оксидам вольфрама и циркония. Дальнейший рост температуры до 750 °C привел к увеличению интенсивности пиков WO_3 и появлению рефлексов ZrO_2 .

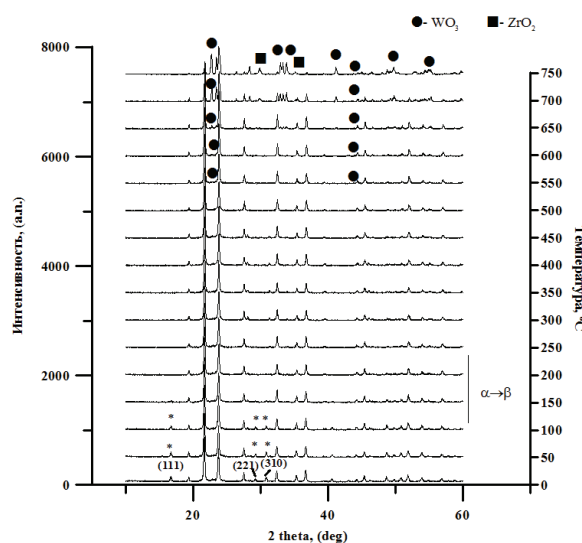


Рис. 3. Высокотемпературные *in situ* рентгеновские исследования ZrW_2O_8

Зависимость суммарной интенсивности (ΣI) всех рентгеновских рефлексов в угловом интервале $2\theta=10$ до 60 градусов от температуры показана на рис. 4. Видно, что с повышением температуры до 200 °C происходит уменьшение суммарной интенсивности, в температурном интервале от 200 до 550 °C значения ΣI в пределах ошибки не менялись. Дальнейшее повышение температуры до 750 °C приводит к увеличению суммарной интенсивности рефлексов. Точки пересечения аппроксимирующих линий соответствовали 200 и 540 °C.

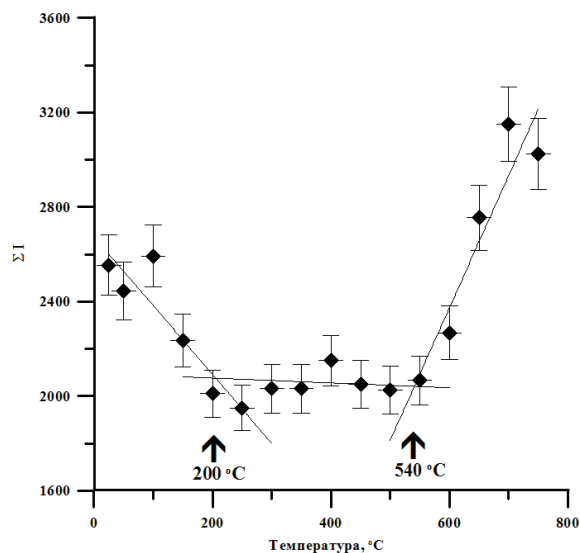


Рис. 4. Зависимость суммарной интенсивности всех рефлексов от температуры

Анализ полученных результатов показал, что при 200 °C в материале происходит структурно-фазовое превращение, которое в литературе связано с переходом из низкотемпературной α - ZrW_2O_8 (P2₁3) в высокотемпературную модификацию β - ZrW_2O_8 (Pa3), вызванным повышением симметрии пространственной группы [4, 8]. Возрастание суммарной интегральной интенсивности выше 540 °C может быть обусловлено предпереходными явлениями, вызванными, вероятно, распадом вольфрамата циркония [4]. Атомы в структуре ZrW_2O_8 начинают перестраиваться для формирования подрешеток оксидов циркония и вольфрама. Вероятно, такое движение атомов является предшественником процесса разложения вольфрамата циркония. Согласно рентгеновским исследованиям, на дифракционных картинах при температуре выше 600 °C наблюдались слабые линии WO_3 и ZrO_2 , интенсивность которых увеличивалась с повышением температуры до 750 °C (рис. 3).

На рис. 5 показана зависимость параметра решетки ZrW_2O_8 от температуры. Видно, что значения параметра решетки уменьшались с повышением температуры от 25 до 750 °C, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Видно, что на полученной зависимости можно выделить два участка с разным наклоном, при этом изменение значения КТР происходит при

200 °С, что соответствует α - β переходу и согласуется с литературой [4]. В температурном интервале от 25 до 200 °С величина КТР составила $-9,4 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, а выше $\alpha = -3,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

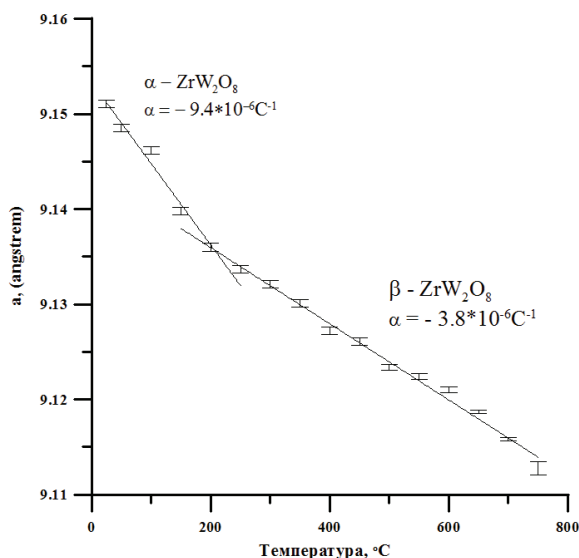


Рис. 5. Зависимость параметра кубической модификации ZrW_2O_8 от температуры

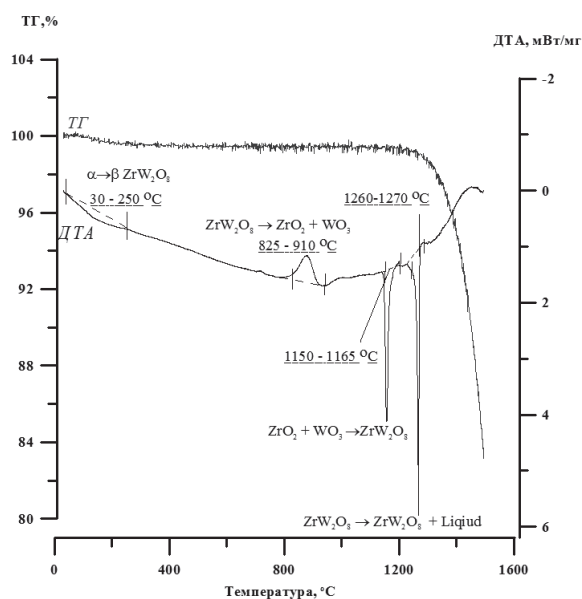


Рис. 6. ТГ-ДСК анализ порошка ZrW_2O_8

На рис. 6 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и

термогравиметрического (ТГ) анализа. В процессе нагрева на ДСК кривой регистрировались 4 пика: экзотермический (825–910 °С) и три эндотермических пика в температурных интервалах 30–250, 1150–1165 и 1260–1270 °С, соответственно. Интенсивная потеря массы $\Delta m = 15\%$ наблюдалась на ТГ-кривой выше 1270 °С.

Отсутствие ярко выраженного эндотермического пика в температурном интервале 30–260 °С, по-видимому, связано с медленной скоростью протекания реакции при повышении температуры. Экзотермический пик в температурном диапазоне 825–910 °С характеризует окончание перестройки атомов и разложение вольфрамата циркония на ZrO_2 и WO_3 . Высокотемпературные рентгеновские исследования проведены до 1100 °С, так как в процессе исследований выше указанной температуры образец расплавился. В связи с этим результаты термического анализа выше 1100 °С можно интерпретировать, основываясь на литературных данных. Согласно работе [9], эндотермический пик в интервале температур 1150–1165 °С связан с повторным синтезом ZrW_2O_8 . В соответствии с фазовой диаграммой [10], выше 1257 °С происходит плавление вольфрамата циркония с формированием жидкой фазы. Таким образом, можно предположить, что эндотермический пик при температурах 1260–1270 °С соответствует плавлению вольфрамата циркония [11].

Выводы

Порошок вольфрамата циркония, полученный гидротермальным синтезом, состоял из вытянутых частиц, имеющих собственную блочную структуру. Средний размер блоков и поперечный размер частиц составлял 0,2 мкм. Средний продольный размер частиц составил 1,3 мкм. Фазовый переход из низкотемпературной (α) в высокотемпературную (β) структуру кубического вольфрамата циркония протекает при 200 °С. Согласно проведенным рентгенофазовым исследованиям, полученный материал является стабильным в температурном интервале от 25 до 540 °С. Дальнейшее увеличение температуры приводит к изменению структуры вольфрамата циркония, сопровождаемому перестройкой атомов. Такое движение атомов является предшественником процесса разложения ZrW_2O_8 на ZrO_2 и WO_3 , который завершается при 850 °С. Коэффициенты теплового расширения полученного материала составили $9,6 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для α - ZrW_2O_8 и $3,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ для β - ZrW_2O_8 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization // *Composites Science and Technology*. – 2008. – V. 68. – P. 3425–3430.
2. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials // *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.* – 1999. – P. 3317–3326.
3. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW₂O₈/ZrO₂ composites / X. Yang, X. Cheng, H. Li, J. Xu, X. Sun // *Journal of Ceramic Society of Japan*. – 2008. – V. 116. – P. 471–474.
4. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈ / T.A. Mary, J.S.O. Evans, T. Vogt, A.W. Sleight // *Science*. – 1996. – V. 272. – P. 90–92.
5. Кульков С.Н., Дедова Е.С., Губанов А.И. Исследование фазовых превращений при синтезе вольфрамата циркония // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2013. – Т. 56. – № 12/2. – С. 151–155.
6. Young R.A. *The Rietveld Method*. – New York: Oxford University Press, 1995. – 298 p.
7. Салтыков С.А. *Стереометрическая металлография*. – М.: Металлургия, 1970. – 376 с.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW₂O₈ // *Acta Crystallographica*. – 1999. – V. B55. – P. 333–340.
9. Single crystal growth of ZrW₂O₈ by hydrothermal route / Q. Xing, X. Xing, R. Yu, L. Du, J. Meng, L. Luo, D. Wang, G. Liu // *Crystal Growth*. – 2005. – V. 283. – P. 208–214.
10. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₂-WO₃ and HfO₂-WO₂-WO₃ // *The Journal of the American Chemical Society*. – 1967. – V. 50 (4). – P. 211–215.
11. Mayer C., De Vandepierre L. Processing Effects on Microstructure observed during Densification of the NTE – Compound ZrW₂O₈ // *Crystal Engineering*. – 2002. – V. 5. – P. 469–478.

Поступила 05.02.2014 г.

UDC 538.975

PREPARATION AND PROPERTIES OF ZIRCONIUM TUNGSTATE WITH ANOMALOUS THERMAL CHARACTERISTICS

Elena S. Dedova,

Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634050, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4.
E-mail: lsdedova@yandex.ru

Vladimir S. Shadrin,

Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin Avenue, 36.
E-mail: vshadrin91@gmail.com

Alexander I. Gubanov,

Cand. Sc., associate professor, Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 630090, Novosibirsk, Acad. Lavrentiev Avenue, 3. E-mail: gubanov@niic.nsc.ru

Sergey N. Kulkov,

Dr. Sc., professor, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia, 634050, Tomsk, pr. Akademicheskii, 2/4. E-mail: kulkov@ms.tsc.ru

The main aim of the study: The actuality of the discussed issue is caused by the lack of systematic studies of structural phase transformations of zirconium tungstate at temperature increase.

The methods used in the study: High temperature in situ X-ray analysis, refinement of the structure by the Rietveld method using TO-PAS v.4.2 (Bruker) software, thermogravimetric differential scanning calorimetry.

The results: The morphology of the material was represented as rod-shaped particles having a block structure. The ZrW₂O₈ synthesized was kinetically stable from 25 to 540 °C. Temperature increase has initiated structural change which resulted decomposition of ZrW₂O₈ into ZrO₂ and WO₃. The ZrW₂O₈ synthesized demonstrated a negative thermal expansion behavior from 25 to 750 °C.

Key words:

Zirconium tungstate, negative thermal expansion, hydrothermal synthesis, phase transformations, cermet.

REFERENCES

1. Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization. *Composites Science and Technology*, 2008, vol. 68, pp. 3425–3430.
2. Evans J.S.O. Negative thermal expansion materials. *The Royal Society of Chemistry, Dalton Trans.*, 1999, pp. 3317–3326.
3. Yang X., Cheng X., Li H., Xu J., Sun X. Thermal and electric conductivity of near-zero thermal expansion ZrW₂O₈/ZrO₂ composites. *Journal of Ceramic Society of Japan*, 2008, vol. 116, pp. 471–474.
4. Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, 1996, vol. 272, pp. 90–92.
5. Kulkov S.N., Dedova E.S., Gubanov A.I. Issledovanie fazovykh prevrashcheniy pri sinteze volframata tsirkoniya [Investigation of phase transformation at synthesis of zirconium tungstate]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Fizika – Russian Physics Journal*, 2013, vol. 56, no. 12/2, pp. 151–155.
6. Young R.A. The Rietveld Method. New York, Oxford University Press, 1995. 298 p.
7. Saltykov S.A. *Stereometricheskaya metallografiya* [Stereometric metallography]. Moscow, Metallurgiya, 1970. 376 p.
8. Evans J.S.O., David W.I.F., Sleight A.W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion materials ZrW₂O₈. *Acta Crystallographica*, 1999, vol. B55, pp. 333–340.
9. Xing Q., Xing X., Yu R., Du L., Meng J., Luo L., Wang D., Liu G. Single crystal growth of ZrW₂O₈ by hydrothermal route. *Crystal Growth*, 2005, vol. 283, pp. 208–214.
10. Chang L.L.Y., Scroger M.G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₃-W₂O₃ and HfO₂-WO₃-W₂O₃. *The Journal of the American Chemical Society*, 1967, vol. 50 (4), pp. 211–215.
11. Mayer C., De Vandepierre L. Processing Effects on Microstructure observed during Densification of the NTE-Compound ZrW₂O₈. *Crystal Engineering*, 2002, vol. 5, pp. 469–478.

УДК 87.17

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА СНЕЖНОГО ПОКРОВА И АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ГОРОДЕ БРАТСКЕ

Янченко Наталья Ивановна,

д-р техн. наук, доцент, ведущ. науч. сотр. Национального
исследовательского Иркутского государственного технического
университета, Россия, 664074, г. Иркутск, ул. Лермонтова, д. 83;
профессор Сибирской академии права, экономики и управления,
Россия, 664025, г. Иркутск, ул. Сурикова, д. 21. E-mail: fduescn@bk.ru

Яскина Ольга Леонидовна,

ведущий аэро-химик Братского центра по гидрометеорологии
и мониторингу окружающей среды, Россия, 664082, г. Братск,
ул. Набережная, д. 3. E-mail: olgyaskina@yandex.ru

Актуальность работы определяется тем, что распространение и распределение выбросов техногенных загрязняющих веществ в атмосфере, атмосферных выпадениях, снежном покрове представляет реальную угрозу для здоровья и качества жизни населения, функционирования природных экосистем и обусловлены, прежде всего, несовершенством технологий.

Цель работы: изучение особенностей элементного состава фильтрата снеговой воды, твердого осадка снега в зоне выбросов промышленной площадки Братска.

Методы исследования: снегохимическая съемка, системный отбор проб осадков дождя и снега; аналитические методы исследования: ИСП-МС, рентгенофазовый анализ (рентгеновский порошковый дифрактометр XRD -7000 SHIMADZU) и исследование на сканирующем электронном микроскопе JEOL JIB-Z4500 с энергодисперсионным детектором Oxford X-Max80, фотометрический метод.

Результаты: проведено сравнение микроэлементного состава фильтрата снеговой воды Братска с региональными значениями, с нормативными данными содержания элементов в питьевой воде и сравнение микроэлементного состава твердого осадка снега с кларками элементов в земной коре; отмечено влияние твердых и газообразных выбросов алюминиевого завода и тепло-энергетического комплекса; показана зависимость изменения содержания фтора в осадках дождя от количества осадков и динамика суточной интенсивности поступления фтора с осадками дождя и снега.

Ключевые слова:

Снежный покров, атмосфера, фтор, микроэлементы, твердый осадок снежного покрова, производство алюминия, теплоэнергетика, осадки дождя и снега.

Обеспечение экологической безопасности производств на основе оценки качества воздуха может быть достигнуто путем исследования особенностей поведения химических элементов в снежном по-

крове и атмосферных осадках. В Братске основными антропогенными источниками загрязнения атмосферы являются ОАО «РУСАЛ – Братский алюминиевый завод» (БрАЗ, крупнейший в мире завод