

На правах рукописи



ПЕТРУШИНА Мария Юрьевна

**СИСТЕМА $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ**

02.00.01 – неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск – 2021

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук (ИНХ СО РАН)

Научный руководитель:

Кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник
Губанов Александр Иридиевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, главный научный сотрудник
Исупова Любовь Александровна
ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук» (ИК СО РАН), г. Новосибирск

доктор технических наук, ведущий научный сотрудник
Савченко Николай Леонидович
ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения
Сибирского отделения Российской академии наук
(ИФПМ СО РАН), г. Томск

Ведущая организация:

ФГБУН Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского
отделения Российской академии наук (ИХТТМ СО РАН),
г. Новосибирск

Защита состоится 15 сентября 2021 г. в 12.00 час.
на заседании диссертационного совета 24.1.086.01
на базе ИНХ СО РАН
по адресу: пр. Академика Лаврентьева, д. 3, г. Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН
и на сайте организации по адресу:

<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «09» июля 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Тепловое расширение является фундаментальным свойством твердых тел, которое описывает изменение их линейных размеров и формы при изменении температуры. Большинство материалов демонстрируют положительный коэффициент теплового расширения (КТР), характеризующийся увеличением средней длины связи с увеличением тепловой энергии [1]. Однако, существует ряд явлений, которые дают противоположный эффект и способствуют сжатию при нагревании. В некоторых случаях эти эффекты преобладают над общим увеличением длины связей и приводят к отрицательному тепловому расширению (ОТР) [2]. Материалы, обладающие отрицательным тепловым расширением, являются привлекательными как с научной точки зрения, так и в плане практического применения. Научный интерес обусловлен решением фундаментальных научных проблем, направленных на выяснение причин возникновения и объяснение уникального теплового поведения данных материалов. Материалы, сжимающиеся при нагревании, позволяют решить технические (инженерные, конструкторские) задачи, направленные на регулирование несовместимости теплового расширения элементов конструкции.

Одним из наиболее перспективных материалов с отрицательным КТР является семейство AM_2O_8 ($A = Zr, Hf; M = Mo, W$). Эти вещества показывают изотропный отрицательный КТР в широком диапазоне температур (от 0.3 до 1050 К для ZrW_2O_8 и от 11 до 573 К для $ZrMo_2O_8$) [3,4]. При комнатной температуре структура кубического ZrW_2O_8 представлена низкотемпературной (альфа) модификацией, которая переходит в высокотемпературную (бета) модификацию выше 428 К. Данный фазовый переход сопровождается изменением параметра решетки и уменьшением коэффициентов теплового расширения, которые составляют $-8.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ и $-4.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$, соответственно [3]. Кубическая модификация $ZrMo_2O_8$ демонстрирует изотропный КТР равный $-6.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ от 2 до 200 К и $-5.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ между 250 и 502 К, однако данный материал является термодинамически нестабильным во всем диапазоне температур [4].

В последнее время основное внимание исследователей приковано к изучению системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), которая одновременно содержит вольфрам (W) и молибден (Mo). Сходство в химических и кристаллографических свойствах между $W(VI)$ и $Mo(VI)$ позволяет предположить, что соединения ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$ являются изоморфными и легко могут образовывать твердые растворы такого типа. Такие твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) будут иметь большую температурную область стабильности, а также могут обладать аномально низким значением КТР. Так же у твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) фазовый переход, приводящий к изменению значений КТР, будет сдвинут в более низкотемпературную область [5,6].

Основное применение $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) находит в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения, характеризующий расширение материала под действием температурных воздействий. В качестве матрицы выступают ряд материалов, среди которых керамика, металл, полимер [7-9]. Композиты на основе данной системы планируется использовать в экстремальных условиях: под воздействием не только высокой температуры, но и давления. Например, в нефтяных магистральных трубопроводах высокого давления существует проблема увеличения размеров деталей арматуры в результате термоциклов, что в большинстве случаев приводит к преждевременному износу изделий и снижению энергоэффективности. Такие композиты требуются в оптико-механической, электронной и инженерной промышленности, литейном производстве и медицине.

Ко всему прочему, ведутся активные исследования по использованию $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве упрочняющей добавки (усиление внутренних напряжений сжатия в композите приведет к повышению механических характеристик композиционного материала), что позволит выявить новый вектор развития альтернативных путей повышения механических свойств композиционных материалов.

Степень разработанности темы исследования.

Настоящая работа выполнена в области химии новых неорганических функциональных и наноразмерных материалов с особыми теплофизическими свойствами. Несмотря на то, что система $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), обладающая отрицательным тепловым расширением, активно изучается на протяжении

нескольких десятилетий, все еще остаются некоторые пробелы в исследовании данной системы.

Во-первых, остается открытым вопрос о способе получения $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Наиболее эффективным и относительно низкотемпературным является гидротермальный способ, который включает в себя стадию синтеза прекурсора $ZrM_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (где $M = Mo, W$) и стадию его дальнейшего термолита. Согласно литературным данным, именно так, получают чистые кубические ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$, также можно получать орторомбическую и тригональную формы $ZrMo_2O_8$. Структура и морфология образцов прекурсора крайне чувствительна к различным изменениям в процессе синтеза: температуры, кислотности растворов, времени, солевого фона. В настоящее время практически не существует работ, посвященных выявлению условий образования твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), полученных из прекурсоров, синтезированных гидротермальным методом.

Во-вторых, этапы механизма формирования кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), воздействие на них температуры и характер изменения теплового расширения на данный момент изучены не для полного ряда твердых растворов.

В-третьих, важным моментом является изучение фазовых переходов, происходящих в системе твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии давления. Это необходимо для создания новых материалов используемых, например, в распределительных узлах нефтегазовых магистральных трубопроводов высокого давления (свыше 10 МПа) для увеличения эксплуатационного срока запорных арматур. Независимо от изменений температуры и давления окружающей среды и перекачиваемых жидкостей и газов ни одна из деталей арматуры не будет увеличиваться в размере и, соответственно, не будет усиливаться трение о другие детали, что в большинстве случаев и приводит к преждевременному износу изделий. Фазовые переходы для крайних членов ряда твердых растворов: ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$ – интенсивно исследовались в зависимости от используемого давления. Тем не менее, мало что известно о поведении системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием давления. Обилие фазовых переходов для крайних членов твердых растворов (ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$) также свидетельствуют о существовании кубических, орторомбических, тригональных, моноклинных и триклинных модификаций их твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) между 1 и 3 ГПа. Однофазные твердые

растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) были подробно изучены в твердом состоянии, но никогда не исследовались под давлением.

Кроме того, существует ряд проблем, связанных с получением композиционных материалов на основе ZrW_2O_8 . Использование большого количества ZrW_2O_8 в качестве компенсатора теплового расширения приводит к повышению пористости композитов, что катастрофически снижает механические характеристики материала, в целом. Основными проблемами при получении данных керамических композиционных материалов также являются сохранение определенной модификации ZrW_2O_8 в матрице в связи с его фазовыми превращениями под действием температуры и растрескивание образцов вследствие различных значений КТР отдельных компонентов материалов. Нагрев ZrW_2O_8 до высоких температур (свыше 1073 К) приводит к распаду соединения на составляющие оксиды. Закалка образцов до высокой температуры позволяет избежать данного превращения при охлаждении. Горячее прессование является перспективным способом получения керамических композиционных материалов с добавлением ZrW_2O_8 . Одновременные процессы спекания и прессования позволяют решить проблему растрескивания образцов, а высокие скорости нагрева и охлаждения в процессе синтеза позволяют контролировать особенности теплового поведения системы. На сегодняшний день работ, посвященных получению и изучению композитов оксидная керамика – ZrW_2O_8 с помощью горячего прессования, недостаточно для решения указанных проблем.

Целью диссертационной работы является изучение синтеза и физико-химических свойств системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием температуры и давления для создания керамических композитов с программируемым тепловым расширением.

Для достижения поставленной цели были поставлены **следующие задачи:**

- выбор схемы получения прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) в условиях гидротермальной реакции на основе литературных данных. Определение состава полученных порошков методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов;
- исследование химических превращений прекурсора и структурно-фазовых превращений твердых растворов методами термогравиметрии и высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа;

- проведение оценки коэффициентов термического расширения кубических растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) расчетом параметров элементарной ячейки при различных температурах методом Ритвельда;
- определение границ фазовых переходов под воздействием давления в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) методом *in situ* рентгенофазового анализа;
- разработка режимов спекания (температура, выдержка) композиционных материалов $(ZrO_2-Al_2O_3) - ZrW_2O_8$ методом горячего прессования. Изучение структуры, фазового состава $(ZrO_2-Al_2O_3) - ZrW_2O_8$ с изменением режимов спекания (температура, выдержка);
- исследование тепловых свойств композита $(ZrO_2-Al_2O_3) - ZrW_2O_8$ и установление влияния концентрации вольфрамата циркония на коэффициент термического расширения и механические свойства композита. Выявление зависимости изменения структуры и свойств материала от режимов термической обработки.

Научная значимость работы. Новая научная идея заключается в применении наиболее энергоэффективного гидротермального метода синтеза прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) с последующим термоллизом для получения твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в более широком диапазоне составов, чем представлено в литературных данных. В работе впервые произведен расчет коэффициентов теплового расширения для полного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), а также изучены границы структурно-фазовых превращений, происходящих при воздействии температуры и давления $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). В ходе выполнения работы получена совокупность актуальных данных, наиболее полно отражающая физико-химические свойства системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) с аномально низкими значениями коэффициентов термического расширения. Обозначены результаты и выводы о фазовом составе, структуре и тепловых свойствах керамических материалов с заданным КТР, полученных методом горячего прессования. Установлена зависимость изменения структуры и свойств керамики от режима спекания и концентрации добавки.

Теоретическая и практическая значимость работы. Получена новая информация о наиболее энергоэффективном синтезе системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) термическим разложением прекурсора, полученного гидротермальным методом.

Данный метод позволяет получать гомогенные наноразмерные порошки с низкой агломерацией частиц. Наноразмерные материалы с отрицательным тепловым расширением будут находить основное применение во многих областях промышленности.

В частности:

- при создании высокоточных оптических зеркал, где тонкий металлический слой наносят на подложку. Использование подложки, не меняющей свои размеры под действием температуры, позволит получать зеркала, чьи оптические свойства не будут деградировать при перепадах температуры;
- в аэрокосмической области: для создания теплоизоляционной плитки в системе термозащиты космических челноков, способной выдерживать резкие перепады температур, от очень низких до высоких; защитные покрытия на иллюминаторы космических аппаратов для сохранения требуемых оптических свойств без деградации в процессе эксплуатации;
- в современной микроэлектронике для создания печатных плат и теплоотводов;
- в стоматологии, где основным требованием к пломбирочным материалам является соответствие значений коэффициентов теплового расширения зуба и пломбы.

Выявлены границы химических и структурно-фазовых превращений, происходящих в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии температуры и давления. Показана возможность синтеза кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в очень узком температурном диапазоне. Установлено, что при соотношении Mo:W равного 1:1 в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ не происходит фазового перехода при воздействии давления, что делает этот состав наиболее привлекательным для создания композитов, работающих в экстремальных условиях.

Впервые получена совокупность данных о фазовом составе, структуре и тепловых свойствах керамических материалов ($ZrO_2 - Al_2O_3$) – ZrW_2O_8 с заданным КТР, полученных методом горячего прессования.

Методология и методы диссертационного исследования. Методология исследования включает в себя приготовление образцов кубической модификации $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) термодеструкцией прекурсора, полученного гидротермальным способом и композитов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ методом горячего прессования, а также изучение их

физико-химических свойств. Для достоверной характеристики полученных соединений использован набор физико-химических методов анализа:

- исследования фазового состава и параметров кристаллической структуры порошков $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) производили методом дифракции рентгеновских лучей;
- для уточнения состава порошков $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ;
- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ) были проведены для выявления тепловых эффектов, происходящих при нагревании прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$);
- высокотемпературные *in situ* рентгенофазовые исследования проведены для изучения структурно-фазовых превращений, а также для получения значений параметров элементарной ячейки образцов для расчета КТР, происходящих при нагревании;
- исследование формы и размеров частиц, микроструктуры полученных композитов осуществлялось методами оптической и сканирующей микроскопии;
- Механические свойства композитов были изучены с использованием микротвердометра;
- Дилатометрические испытания керамических образцов проводились на механическом кварцевом дилатометре.

Часть исследований, связанная с методом высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа, проводилась в сотрудничестве с ФГБУН Институтом катализа им. Г. К. Борескова СО РАН (ИК СО РАН, г. Новосибирск). Эксперименты по получению порошковых с использованием дифракции рентгеновских лучей для образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$) проведены на станции «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра синхротронного излучения. Экспериментальные результаты по изучению образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) под воздействием давления были получены с использованием высокоэнергетического рентгеновского пучка ID15B на Европейской установке синхротронного излучения (г. Гренобль, Франция) в ходе эксперимента MA4315. Получение и исследования образцов керамических композитов ($ZrO_2 - Al_2O_3$) – ZrW_2O_8) проводилось в сотрудничестве с ФГБУН Институтом физики прочности и материаловедения СО РАН (ИФПМ СО РАН, г. Томск).

Положения, выносимые на защиту:

- Разработанная методика получения наноразмерных порошков прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) путем гидротермального синтеза;
- Результаты исследования тепловых эффектов, протекающих при нагревании прекурсоров;
- Данные о структурно-фазовых и химических превращениях, происходящих при воздействии температуры и давления в системе твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$);
- Результаты расчета коэффициентов термического расширения для полного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$);
- Результаты исследования формы, размеров частиц, микроструктуры керамических композитов $(ZrO_2 - Al_2O_3) - ZrW_2O_8$;
- Результаты исследования влияния частиц с отрицательным тепловым расширением на механические и dilatометрические свойства керамических композитов $(ZrO_2 - Al_2O_3) - ZrW_2O_8$.

Степень достоверности результатов исследования.

Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач и использованием апробированных методов и методик исследования, применением статистических методов обработки данных, анализом литературы, согласованием полученных результатов с данными других авторов. Основные результаты работы были опубликованы в рецензируемых журналах и представлены на российских и международных конференциях, что говорит об информативности и значимости полученных результатов и их признании мировым научным сообществом.

Апробация работы. Основные результаты научной работы доложены на Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» МНСК (Россия, г. Новосибирск, 11-17 апреля 2015 г., 16–20 апреля 2016 г., 16–20 апреля 2017, 12–23 апреля 2021); Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (Россия, г. Томск, 21–24 апреля 2015 г.); III Школе – конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM –2015)» (Россия, г. Новосибирск, 5–9 октября 2015 г.); IV Школе – конференции молодых ученых «Неорганические соединения и функциональные материалы (ICFM –2017)» (Россия, г. Новосибирск, 21–26 мая 2017 г.) ; Международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в

современном материаловедении» (Россия, г. Томск, 9–11 ноября 2015 г.); XIX Зимней школе по механике сплошных сред (Россия, г. Пермь, 24–27 февраля 2015 г.); IV Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория г. Тиват, 4–7 июля 2016); IV Всероссийском конкурсе научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение» (Россия, г. Томск, 23–24 мая 2017 г.); Всероссийском конкурсе разработок молодых ученых, в рамках IV форума молодых ученых U–NOVUS (Россия, г. Томск, 16–20 мая 2017 г.), VI Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория г. Тиват, 17–21 сентября 2018), VII Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Черногория г. Тиват, 23–27 сентября 2019), V Школы-конференции «Неорганические соединения и функциональные материалы» (ICFM–2019), посвященной Международному году периодической таблицы химических элементов (30 сентября – 04 октября 2019, Академгородок, г. Новосибирск), III Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75–летию Института химии твердого тела и механохимии СО РАН (1–5 октября 2019, г. Новосибирск), XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» (21–24 апреля 2020, г. Томск), XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 125–летию со дня основания Томского политехнического университета (17–20 мая 2021, г. Томск).

Результаты научной работы были удостоены диплома победителя Всероссийского инженерного конкурса индивидуальных исследовательских проектов, основанного по поручению Президента РФ, в направлении «Технологии материалов». Автор является победителем программы «УМНИК»–2016 по направлению «Современные материалы и технологии их создания». На Всероссийском конкурсе разработок молодых ученых, в рамках IV форума молодых ученых U–NOVUS работа была отмечена дипломом первой степени в секции «Индустрия наносистем».

Публикации. Автор имеет более 20 докладов на научных конференциях всероссийского и международного уровня. На основе полученных данных были подготовлены 8 научных

статей, опубликованных в изданиях, цитируемых в международных наукометрических базах Scopus и Web of Science и входящих в перечень ВАК РФ.

Личный вклад автора состоит в синтезе порошков твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Были подобраны оптимальные условия синтеза ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Были оптимизированы параметры термоллиза, при котором получают целевые вещества кубические модификации $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) – время, температура. Установлена взаимосвязь между соотношением исходных реагентов и микроструктурой, а также морфологией синтезированных порошков. ТГ-ДСК анализ был проведен к.х.н. Плюсниным П.Е. (ИНХ СО РАН), при участии автора. Высокотемпературные рентгенофазовые *in situ* исследования были проведены к.х.н. Кардаш Т.Ю. (ИК СО РАН) и к.х.н. Шарафутдиновым М.Р. (ИЯФ СО РАН) и при непосредственном участии автора. Получение данных по энергодисперсионному анализу, интерпретация рентгенограмм и кривых термического анализа осуществлялся самим автором. Исследование образцов под воздействием давления осуществлялось с использованием высокоэнергетического рентгеновского пучка ID15B на Европейской установке синхротронного излучения (Франция) при участии автора в составе научного коллектива (эксперимент MA 4315).

Также автором были разработаны рекомендации (способ и режимы спекания, концентрация ZrW_2O_8 , наилучшие тепловые и механические свойства) по получению инварных керамических материалов $ZrO_2 - ZrW_2O_8$. Автором были проведены рентгенофазовые исследования и морфологический анализ с использованием оптической и растровой электронной микроскопии, а также механические испытания керамических образцов с участием к.т.н. Дедовой Е.С. (ИФПМ СО РАН).

Обобщение экспериментальных данных и подготовка материалов к публикации проводилась совместно с руководителем и соавторами.

Соответствие специальности 02.00.01 – неорганическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 1. «Фундаментальные основы получения объектов исследования неорганической химии и материалов на их основе», п. 2. «Дизайн и синтез новых неорганических соединений и особо чистых веществ с заданными свойствами», п.5 «Взаимосвязь между составом, строением и свойствами неорганических соединений».

Неорганические наноструктурированные материалы» паспорта специальности 02.00.01 – неорганическая химия.

Объем и структура работы. Работа представлена на 119 страницах, содержит 44 рисунка, 9 таблиц, 3 приложения и состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, основных результатов и выводов, списка литературы (180 ссылок) и приложений.

Диссертационная работа выполнена при поддержке РФФИ № 15–33–50433 мол_нр, № 16–38–50164 мол_нр, 18–33–00493 мол_а, № 19–33–90041 Аспиранты и грантов компании British Petroleum (2017–2018, 2018–2019 г.).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во *введении* обоснована актуальность темы, поставлена цель и определены задачи исследования, сформулированы научная новизна, практическая значимость работы и положения, выносимые на защиту.

Первая глава посвящена подробному обзору материалов с отрицательным тепловым расширением, которые активно используются в качестве компенсирующей нанодобавки в композиционном материале (металл, полимер, керамика) для решения технических задач, направленных на устранение несовместимости термического расширения элементов конструкции. В первой части литературного обзора рассмотрены основные механизмы, приводящие к эффекту отрицательного теплового расширения. К таковым относятся структурная гибкость, уменьшение атомного радиуса, фазовые переходы, магнитообъемный эффект и изменение электронной конфигурации. Вторая часть обзора посвящена композитным материалам на основе материалов с ОТР. Обозначены основные требования, предъявляемые к композитным материалам такого типа: термодинамическая стабильность и необходимый размер получаемых частиц. Центральным объектом третьей части литературного обзора являются материалы AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$), а именно ZrW_2O_8 , $ZrMo_2O_8$, а также непрерывный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$. В данной объемной части литературного обзора изложены основные методы синтеза выбранных материалов: твердофазная реакция между соответствующими оксидами и методы «мягкой» химии. Кроме того, в данной части обзора рассмотрено многообразие полиморфных модификаций для ZrW_2O_8 , $ZrMo_2O_8$, а также непрерывного ряда твердых растворов

$ZrW_{2-x}Mo_xO_8$. Завершается третья часть обзора информацией о фазовых и структурных превращениях AM_2O_8 ($A = Zr$; $M = W, Mo$) под воздействием температуры и давления. В финальной части литературного обзора представлены данные о композитных материалах на основе ZrW_2O_8 . Выделено 4 основных группы композитов, полученных с добавлением вольфрамата циркония: полимер– ZrW_2O_8 , металл – ZrW_2O_8 , керамика – ZrW_2O_8 , ZrW_2O_8 – цемент. Представлено заключение литературного обзора, в котором поясняются поставленные задачи диссертационной работы и объекты исследования.

Вторая глава описывает экспериментальную часть работы. Рассмотрена схема получения непрерывного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) посредством термодеструкции соответствующих прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$), которые в свою очередь были получены гидротермальным методом. Кроме того, во второй главе, изложена методика получения композитов $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ (25 мас. %).

В **третьей главе** представлены применяемые физические методы исследования, полученных материалов: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионный анализ, термический анализ, высокотемпературные *in situ* рентгенофазовые исследования, угловая дисперсионная дифракция рентгеновских лучей с одновременной компрессией образцов, оптическая и сканирующая микроскопия, механические испытания и дилатометрия.

В **четвертой главе** представлено описание результатов экспериментов и их обсуждение. В этой главе разобраны методы синтеза, полученного в диссертационной работе непрерывного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Представлены данные физических методов исследования полученных материалов, а также данные о значениях коэффициентов термического расширения.

Синтез и идентификация синтезированных прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

Непрерывный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) были получены гидротермальным способом. Схема гидротермального синтеза была отработана ранее на чистых компонентах ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$, что позволило ожидать успешный исход применения данной схемы для синтеза твердых растворов (рис. 1).

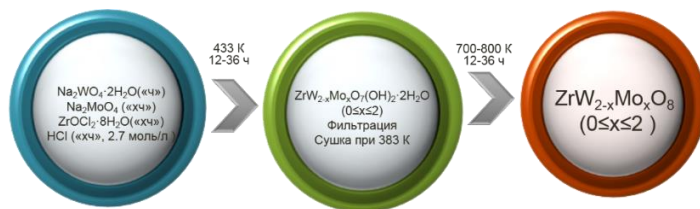


Рисунок 1. Схема получения непрерывного ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) гидротермальным методом

Экспериментальные данные энергодисперсионного анализа подтвердили, что полный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) наследует состав, заданный при синтезе. Таким образом, ранее сделанное предположение о выборе схемы синтеза $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) является правильным.

Термогравиметрические исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

Результаты термического анализа синтезированного прекурсора в $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x=0$) показали, что мощный эндотермический пик при 473–669 К сопровождается потерей массы, $\Delta m = 9.5\%$. На термограмме наблюдаются два экзотермических пика при 828 К и 1067–1036 К, сопровождающиеся выделением тепла и эндотермический пик при 1413 К.

По данным ТГ-ДСК анализов прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 2$) установили, что мощный эндотермический пик в температурной области 393–463 К сопровождается потерей массы ($\Delta m = 9.8\%$). На термограмме наблюдаются три экзотермических пика в диапазонах 603–685 К, 793–828 К и 893–968 К, соответственно.

На кривой ТГ-ДСК для твердого раствора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 1$) наблюдается один значительный эндотермический пик в области 425–520 К. Потеря массы образца в данном диапазоне температур составила 12%. Далее на кривой термического анализа идентифицируются экзотермические тепловые эффекты при 780–830 К, в температурном интервале 920–950 К и выше 1020 К.

В результате проведения термогравиметрического анализа были получены данные о температурных точках экзотермических и эндотермических эффектов. Однако термогравиметрический анализ не дает возможность получить полную картину, происходящих

химических и структурно-фазовых превращений в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) при нагревании. Поэтому следующим шагом было выбрано проведение рентгенофазового *in situ* анализа, с целью получения достоверных данных о конкретных фазовых переходах для системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

Химические и структурно-фазовые превращения $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

Характер химических и структурно-фазовых превращений $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$) и $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) находится в зависимости от «x». Температура разложения тетрагонального прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ начинается при 450 К для $x = 1.8$ и линейно возрастает до 500 К для $x = 0.2$ (рис.2).

Дальнейший нагрев образца приводит во всех случаях к формированию кубической фазы. Температурная область существования кубической фазы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) небольшая: 30-50 К для $x = 1.4-1.8$ и 70-200 К для $x = 0.2-1.2$.

Получение однофазных кубических фаз $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) требует работы с особой тщательностью. Прекурсоры $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$) должны быть нагреты до минимально возможной температуры и выдерживаться при данной температуре не более 1 ч.

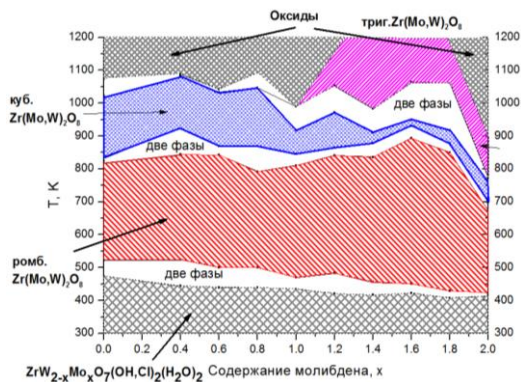


Рисунок 2. Анализ данных высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$)

Последующее повышение температуры приводит к образованию тригональной фазы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) при 773-973 К для $x = 1.2-1.8$ или к разложению на составляющие оксиды молибдена (MoO_3), вольфрама (WO_3) и циркония (ZrO_2) при 750 К для $x = 0.2-1.0$

Полученные данные рентгенофазового *in situ* анализа позволили сопоставить тепловые эффекты, регистрируемые на термограммах

с обнаруженными фазовыми переходами для непрерывного ряда твердых растворов. Температурные точки тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании, были определены для непрерывного ряда $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и представлены на рисунке 3.

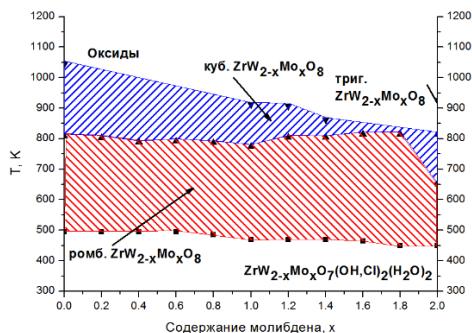


Рисунок 3. Результаты ТГ–ДСК анализа полного ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

Следует отметить, что все превращения из орторомбической фазы в кубическую и тригональную являются экзотермическими. Поэтому можно сделать вывод, что все эти фазы являются метастабильными в экспериментальном диапазоне температур.

Таким образом, были определены температурные границы образования кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$). Полученные данные позволили получить кубические модификации для ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) и провести оценку коэффициентов термического расширения полного ряда твердых растворов.

Оценка коэффициентов термического расширения кубических $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$)

Основываясь на данных высокотемпературного рентгенофазового анализа и синхронного термического анализа, были предложены температуры начала перехода в кубические модификации для непрерывного ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) (таблица 1).

Таблица 1. Температуры начала образования кубических модификаций для системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

| x | 0 | 0.2 | 0.4 | 0.6 | 0.8 | 1.0 | 1.2 | 1.4 | 1.6 | 1.8 | 2.0 |
|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| T куб., К | 833 | 850 | 858 | 858 | 848 | 838 | 833 | 833 | 803 | 753 | 713 |

Получены надежные данные о КТР куб.- $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), установлено, что КТР для $ZrWMoO_8$ по модулю больше, чем для ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$. В результате эксперимента установлено, что твердые растворы обладают более низкой температурой фазового перехода из упорядоченной кубической фазы в неупорядоченную кубическую фазу.

В результате эксперимента удалось получить надежные данные о КТР только для неупорядоченной фазы, за исключением $x = 1.8$. Рассчитанные коэффициенты термического расширения для остальных составов твердых растворов имеют аналогичные значения (от $-3.5 \times 10^{-6} K^{-1}$ до $-4.5 \times 10^{-6} K^{-1}$) и практически не отличаются от таковых для «чистых компонентов».

Воздействие давления на систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

Влияние высокого давления (до 10 ГПа с последующей декомпрессией) на систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) было изучено на образцах $x=0.4, 1, 1.6$, как примеры Mo-обогащенного, W-обогащенного и промежуточного составов системы твердых растворов.

Исследование структурных свойств твердого раствора $ZrWMoO_8$ в зависимости от прикладываемого давления показывает, что разупорядоченная кубическая фаза $ZrWMoO_8$ (пространственная группа $Pa\bar{3}$) превращается в упорядоченную кубическую фазу $ZrWMoO_8$ (пространственная группа $P2_13$) при повышении давления в диапазоне 0.2–0.4 ГПа. Аморфизация образца начинается при давлении 2.2 ГПа. Структура образца становится рентгеноаморфной. Начало аморфизации было определено по уширению пиков и исчезновению пиков, принадлежащих кубической фазе на рентгенограммах. Все переходы полностью необратимы, поскольку пиков кристаллических фаз на рентгенограммах во время декомпрессии обнаружено не было. Интересно отметить, что фазового перехода из кубической в ромбическую фазу не произошло, что делает данный материал более перспективным и пригодным для создания композитов на его основе для совершенных конструкций, работающих в экстремальных условиях.

Было обнаружено, что при приложенном давлении 5.04 ГПа кубический $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ претерпевает фазовый переход в орторомбическую фазу. При давлении в 8.13 ГПа структура становится рентгеноаморфной. Интересно отметить, что по сравнению с твердыми растворами $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$),

обогащенными Mo, для богатых W материалов наблюдается обратимый переход в аморфную фазу при декомпрессии.

Данные исследования воздействия высокого давления образца, обогащенного молибденом $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 1.6$) показали, что постепенное повышение давления инициировало фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу при давлении 1,38 ГПа. Аморфизация происходила при давлениях около 8 ГПа. Во время декомпрессии не наблюдалась обратная кристаллизация.

Таким образом, показано, что давление фазового перехода из кубической фазы в орторомбическую сравнимо с давлением фазового перехода чистых компонентов, что не делает привлекательным для создания композиционных материалов Mo-обогащенные образцы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($1 < x \leq 2$).

Исследование свойств керамических материалов (ZrO_2 (Y_2O_3) + 20 % Al_2O_3) – ZrW_2O_8

СЭМ изображения полированной поверхности керамических материалов состава (ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3) – 25 мас.% ZrW_2O_8 , спеченных методом горячего прессования при различной температуре и времени выдержки в печи, показывают что, структура спеченного материала неоднородная – на поверхности керамики образуются поры, размер которых и количество увеличивается с ростом температуры спекания.

Для выявления фазовых превращений, происходящих при повышении температуры спекания, были проведены рентгеновские испытания. Введение 25 мас.% вольфрамата циркония привело к изменению фазового состава композитов. На рентгенограмме, принадлежащей керамике (ZrO_2 (3% Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3) – 25% ZrW_2O_8 фиксировались рефлексы, принадлежащие $Al_2(WO_4)_3$.

В ходе механических испытаний керамики было установлено, что максимальная твердость достигается при спекании керамического композита совместно с вольфрамом циркония при температуре 1373 К и выдержкой в течение 20 минут. Твердость материала повысилась на 20 % от исходного значения для чистой циркониевой керамики без добавки ZrW_2O_8 . Для образцов состава ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 – 25 мас.% ZrW_2O_8 , спеченных при температуре 1473 К наблюдается снижение твердости. Снижение твердости связано, очевидно, с повышением пористости материала ввиду разложения ZrW_2O_8 на составляющие его оксиды циркония и вольфрама при данной температуре, что хорошо согласуется с литературными данными.

Графики зависимости относительного удлинения керамики ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 и $(ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - 25$ мас. % ZrW_2O_8 , спеченной при 1373 К в течение 20 минут, от температуры представлены на рисунке 4.

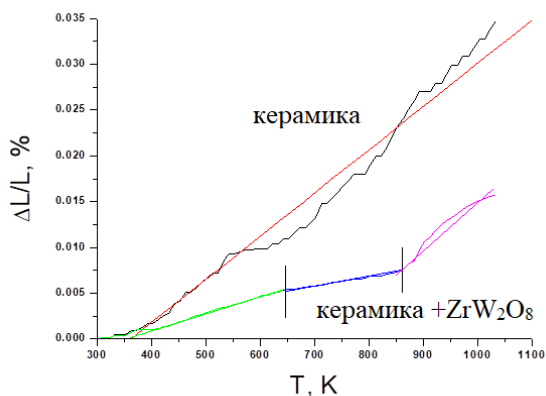


Рисунок 4. Зависимость относительного удлинения керамики от температуры

На полученных зависимостях можно выделить несколько участков с разным углом наклона к оси абсцисс, характеризующие различные значения коэффициентов термического расширения. Для каждого состава изменения линейного размера наблюдалось выше 323 К.

Значение коэффициентов термического расширения для каждого участка представлены в таблице 2.

Как видно из полученных зависимостей, введение вольфрамата циркония привело к значительному уменьшению величины коэффициента термического расширения по сравнению с $ZrO_2 - 20\%$ Al_2O_3 .

Таблица 2. Значения КТР для базовой керамики и керамики с добавлением 25 мас. % ZrW_2O_8 в различных температурных диапазонах

| Образец | Температурный диапазон, К | КТР, K^{-1} |
|--|---------------------------|-----------------------|
| ZrO_2 (Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 | 323–1073 | 4.72×10^{-6} |
| ZrO_2 (Y_2O_3) – 20 % Al_2O_3 + 25% ZrW_2O_8 | 323–653 | 1.58×10^{-6} |
| | 653–843 | 0.95×10^{-6} |
| | 843–1073 | 4.96×10^{-6} |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках настоящей работы получен непрерывный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) посредством термолитического прекурсора, синтезированного методом гидротермальной реакции, условия протекания которой были тщательно подобраны для получения порошков в нанометровом диапазоне. Систематически изучены физико-химические свойства системы при воздействии как температуры, так и давления. Определены границы химических превращений и структурно-фазовых переходов, происходящих при воздействии температуры и давления на систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), что является ключевым моментом для дизайна композиционных материалов с программируемыми механическими и дилатометрическими свойствами. В работе полностью описаны все наблюдаемые фазовые переходы при нагревании, а также установлены закономерности возникновения той или иной фазы от состава и температуры. Повышение температуры приводит к образованию тригональной фазы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) ($0 < x < 2$) при 773-973 К для $x = 1.2-1.8$ или к разложению на составляющие оксиды молибдена (MoO_3), вольфрама (WO_3) и циркония (ZrO_2) при 750 К для $x = 0.2-1.0$. Обнаруженные температурные границы образования кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) позволили впервые получить кубические модификации для системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в широком диапазоне соотношений W:Mo и провести оценку коэффициентов термического расширения непрерывного ряда твердых растворов. Рассчитанные коэффициенты термического расширения имеют аналогичные значения и практически не отличаются от таковых для «чистых компонентов». Значение КТР $3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для $x = 0.4$ не совпадало со значением, полученным ранее другими авторами, $-7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

На примере W-обогащенного, Mo-обогащенного и срединного состава $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) описаны фазовые превращения, происходящие при воздействии давления. Установлено, что образец с отношением W:Mo как 1:1 не претерпевает фазового перехода из кубической фазы в орторомбическую даже при высоких давлениях (10 ГПа), что делает образец такого состава наиболее привлекательным для создания композитов, которые будут работать в экстремальных условиях.

Экспериментально продемонстрировано, что полученная керамика состава $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас.}\% ZrW_2O_8$ имеет

достаточно хорошие показатели механических свойств и снижение коэффициента термического расширения на 50%.

Полученные данные открывают широкие перспективы для дальнейшего исследования системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Собранный комплекс данных о физико-химических свойствах системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), который позволяет значительно расширить спектр использования $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в качестве наноразмерной добавки для композиционных материалов нового поколения.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан способ получения ряда твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Подобрана и оптимизирована схема гидротермального синтеза: реакция протекала в кислой среде (HCl 2.5–2.7 моль/л, температура 433 К, время 24 часа). Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и энергодисперсионного анализов. Подтверждено, что задаваемый при синтезе состав наследуется в прекурсорах $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$).
2. Определены температуры тепловых эффектов, происходящих при нагревании $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$): 425–520 К (образование ромбической фазы), 780–830 К (образование кубической фазы) и 920–950 К (образование тригональной фазы). Выявлено, что экзотермические эффекты, связанные с разложением тригональной фазы на оксиды, наблюдались только в образцах $x = 0.6, 0.8, 1.0$. Установлено методом термогравиметрического анализа, что все образующиеся фазы системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) (ромбическая, кубическая и тригональная) являются метастабильными.
3. Найдены границы структурно-фазовых превращений для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): ромбическая фаза \rightarrow кубическая фаза \rightarrow тригональная фаза \rightarrow оксиды с помощью высокотемпературного рентгеновского *in situ* исследования. Прекурсоры $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$) должны быть нагреты до минимально возможной температуры 700–800 К и выдерживаться при данной температуре не более 1 часа. Впервые получен непрерывный ряд кубических модификаций твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), обладающих отрицательным коэффициентом термического расширения.
4. Получены надежные данные о КТР куб.- $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), установлено, что КТР для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ по модулю больше, чем для ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$. В результате эксперимента

установлено, что твердые растворы обладают более низкой температурой фазового перехода из упорядоченной кубической фазы в неупорядоченную кубическую фазу, что делает систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) наиболее благоприятной для дизайна композитных материалов с программируемым термическим расширением по сравнению с ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$.

5. Установлены границы фазовых переходов в системе $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при воздействии давления на примере составов с $x = 0.4, 1, 1.6$. Было обнаружено, что при приложенном давлении 5.04 ГПа кубический $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ претерпевает фазовый переход в орторомбическую фазу, а для $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$ уже при 1.38 ГПа, что делает W-обогащенные твердые растворы предпочтительными для создания композитов, в отличие от ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$.
6. Разработана методика получения керамики состава ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 – 25 мас. % ZrW_2O_8 . Определены наиболее благоприятные режимы спекания (температура, выдержка) композиционных материалов ZrO_2 – ZrW_2O_8 , время перемешивания исходных порошков должно составлять 5 минут, температура спекания 1373 К и время выдержки 20 минут. При температурах выше 1373 К изменяется фазовый состав получаемого композита, так как образуется $Al_2(WO_4)_3$.
7. Определено влияние ZrW_2O_8 на физико-механические свойства керамики. Введение вольфрамата циркония в исходную порошковую шихту привело к уменьшению величины коэффициента термического расширения на 50 % по сравнению с горячепрессованной керамикой ZrO_2 – 20 % Al_2O_3 .

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Петрушина М. Ю., Корнев С. В., Дедова Е.С., Губанов А. И. Материалы AM_2O_8 ($A = Zr, Hf; M = W, Mo$) с отрицательным тепловым расширением // ЖСХ. – 2020. – Т. 61. – №. 11. – Р. 1749.
2. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papunov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Pressure induced change in the $ZrWMoO_8$ // Mater. Today: Proceedings. – 2020.
3. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papunov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. (W-rich mixed oxide solid solutions under pressure // J. Phys. Conf. Ser. – IOP Publishing. – 2020. – V. 1611. – №. 1. – P. 012037.

4. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Effect of temperature and pressure on mixed oxide solid solutions // Inorg. Chem. Commun. – 2020. – V. 117. – P. 107965.
5. Petrushina M. Y., Dedova, E., Gubanov, A., Ruban, N., Kirilovich, A., Topchian, P., & Portnyagin, A. Hydrothermal Synthesis and Study of the Properties of the System $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O (0 \leq x \leq 2)$ // Key Eng. Mater. – 2019. – V. 806. – P. 118-123.
6. Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Filatov, E. Y., Plyusnin, P. E., Korenev, S. V., Kulkov, S. N., & Gubanov, A. I. Preparation of $Zr(Mo,W)_2O_8$ with a larger negative thermal expansion by controlling the thermal decomposition of $Zr(Mo,W)_2(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ // Sci. Rep. – 2018. – V. 8. – №. 1. – P. 1-7.
7. Dedova E. S., Shadrin, V. S., Petrushina, M. Y., & Kulkov, S. N. The study on thermal expansion of ceramic composites with addition of ZrW_2O_8 // Mater. Sci. Engin. – 2016. – V. 116. – №. 012030. – P. 1.
8. Dedova E. S., Petrushina, M. U., Kondratenko, A. I., Gorev, M. V., & Kulkov, S. N. Complex oxide with negative thermal expansion for producing ceramic matrix composites with invar effect // AIP Conf Proc. – 2016. – V. 1783. – №. 1. – P. 020037.

ПЕТРУШИНА Мария Юрьевна

СИСТЕМА $ZrW_{2-x}Mo_xO_8 (0 \leq x \leq 2)$: СИНТЕЗ, ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ТЕМПЕРАТУРЫ И ДАВЛЕНИЯ

Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук
Изд. лиц. ИД № 04060 от 20.02.2001.

Подписано к печати и в свет 28.06.2021

Формат 60×84/16. Бумага № 1. Гарнитура “Times New Roman”

Печать оперативная. Печ. Л1,5. Уч.-изд. л. 1,25 Тираж 120. Заказ № 142

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт неорганической химии им. А. В. Николаева Сибирского отделения
Российской академии наук

Просп. Акад. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090