

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ ИМ. А. В. НИКОЛАЕВА
СИБИРСКОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК
МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
кандидат химических наук, доцент
Губанов Александр Иридиевич

Новосибирск – 2021

Оглавление

Список сокращений	4
Введение.	5
1. Литературный обзор	14
1.1. Общие сведения.....	15
1.1.1. Механизмы, приводящие к ОТР.	15
Структурная гибкость.	16
Уменьшение атомного радиуса.	23
Фазовые переходы.....	24
Магнитообъемный эффект.	25
Изменение электронной конфигурации.	25
1.1.2. Композиты на основе материалов с ОТР.	26
1.2. AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$).	28
1.2.1. Методы синтеза AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$).....	28
Вольфрамат циркония ZrW_2O_8	28
Молибдат циркония $ZrMo_2O_8$	29
Твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).....	30
1.2.2. Полиморфизм AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$).	30
Полиморфные модификации ZrW_2O_8	30
Полиморфные модификации $ZrMo_2O_8$	32
Полиморфные модификации $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)	36
1.2.3. Фазовые и структурные превращения AM_2O_8 ($A = Zr; M = W, Mo$) под воздействием температуры.	38
Термические свойства ZrW_2O_8 и прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$	38
Термические свойства $ZrMo_2O_8$ и прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$	40
Термические свойства $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) и соответствующих прекурсоров.	41
2. Экспериментальная часть.....	48
2.1. Синтез $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) гидротермальным методом.	48

2.2. Синтез $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) термическим разложением прекурсора.....	49
2.3. Получение композитов $ZrO_2(3\%Y_2O_3) + 20\%Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ (25 мас. %)......	49
3. Физические методы исследования.....	50
3.1. Методы исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)......	50
3.2. Методы исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)......	51
3.3. Методы исследования композитов $55\% ZrO_2(3\%Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 + 25\% ZrW_2O_8$	52
4. Обсуждение результатов.....	54
4.1. Синтез и идентификация синтезированных прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)	54
4.2. Термогравиметрические исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)	56
4.3. Химические и структурно-фазовые превращения $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).	58
4.4. Оценка коэффициентов термического расширения кубических $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$).....	67
4.5. Воздействие давления на систему $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).	69
5. Исследование свойств керамических материалов $(ZrO_2(Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - ZrW_2O_8$	74
Заключение.....	82
Основные результаты и выводы.....	83
Благодарности.....	85
Список литературы.....	86

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

КТР – коэффициент термического расширения

ОТР – отрицательное тепловое расширение

RUMs (Rigid Unit Modes) – жесткие структурные элементы

qRUMs – квазижесткие структурные элементы

КПУ – кубическая плотнейшая упаковка

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

ТГ – анализ- термогравиметрический анализ

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

LT – модификация (Low Temperature) – низкотемпературная модификация

ЭДС – энергодисперсионная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

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 $-6.9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ 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 термоллиза. 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. 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 новизна 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 термолизом 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 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 порошкограмм 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 дилатометрические 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 Школеконференции «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. Конференция пройдет (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

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 термолиза, 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.).

1. Литературный обзор

Материалы с отрицательным тепловым расширением стали одной из привлекательных для изучения областей химии твердого тела после открытия в 1996 году Слейтом и др. изотропного ОТР в ZrW_2O_8 ($\alpha = -2.73 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $0 \sim 300 \text{ K}$) [3]. Однако первое наблюдение необычного явления ОТР было зафиксировано еще несколько сотен лет назад и названо «аномалией плотности воды», заключающейся в достижении максимальной плотности пресной воды при 277 К. При дальнейшем же снижении температуры, в отличие от других жидкостей, плотность воды снижается. При 273 К резкое снижение плотности приводит к почти 10 % увеличению объема. Далее последовало открытие Гийомом в 1897 инварного эффекта в сплавах $Fe_{0.65}Ni_{0.35}$, связанного с их отрицательным тепловым расширением. [10,11]. Термическая усадка твердого тела была впервые описана Шеелем в 1907 году для кварца и прозрачного кварцевого стекла при низких температурах [12]. Низкое тепловое расширение также было обнаружено в алюмосиликатах лития в 1948 и $NaZr_2P_2O_{12}$ в 1979 году [13,14,15]. Явление ОТР было найдено для AM_2O_7 ($A = Ti, Zr, Hf; M = P, V$) [16,17], $Sc_2(WO_4)_3$ [18], для ряда цеолитов [19], $Fe[Co(CN)_6]$ [20] и для металлоорганических каркасов [21–22], $Zr_{0.4}Sn_{0.6}Mo_2O_8$ [23] и ScF_3 [24–30].

За открытием материалов с ОТР последовало активное изучение их структуры и механизмов, приводящих к сжатию при нагревании. Большинство кристаллических структур материалов с ОТР имеют общую особенность, выражающуюся в наличии мостиковых связей $M_1 - O - M_2$ которые типичны для ОТР материалов с открытой каркасной структурой. Поперечные колебания связи $M_1 - O - M_2$ являются ключевым фактором для возникновения ОТР у материалов с открытой каркасной структурой, так как поперечные колебания намного более предпочтительны, чем продольные. Для прочной связи $M_1 - O - M_2$ длина $M_1 - M_2$ сокращается за счет поперечных колебаний атомов кислорода и увеличивается за счет продольных. Кроме того, в 1950–х годах впервые установлено, что низкоэнергетические поперечные моды могут иметь отрицательный параметр Грюнайзена и вносить вклад в отрицательное тепловое расширение. Концепция жестких структурных элементов (RUM– Rigid Unit Modes), как правило, применяется для описания явления ОТР в гибких каркасных материалах [31,32]. Некоторые другие механизмы возникновения эффекта ОТР также рассмотрены в данном разделе.

Отрицательное тепловое расширение материалов – относительно необычное явление и вызывает большой интерес как с научной, так и прикладной точек зрения. 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 преодоление несовместимости теплового расширения элементов конструкции.

Такие материалы находят основное применение в технологии создания керамических, металлических и полимерных композиционных материалов с заданным коэффициентом теплового расширения (КТР) для оптико-механической, космической, электронной и нефтегазовой промышленности, где точность позиционирования элементов конструкции имеет решающее значение. Требуемое значение коэффициента термического расширения достигается путем варьирования объемной доли вещества с необычным свойством [33,34].

1.1. Общие сведения

1.1.1. Механизмы, приводящие к ОТР

Тепловое расширение изотропного материала обычно выражается посредством линейного коэффициента теплового расширения (КТР) α – отношению относительного удлинения $\Delta l/l$ к разности температур Δt [35].

$$\alpha = \frac{\Delta l}{l_0 \cdot \Delta T} \quad (1)$$

Также α может быть определен как температурная зависимость параметра кубической элементарной ячейки и задается значением, как определено в уравнении 2, где a_0 и a_T являются значением параметра ячейки при эталонной температуре T_0 и некоторой температуре T , соответственно [36]. Значение коэффициента теплового расширения является функцией температуры, но влияние температуры незначительное. Для монокристаллов КТР может обладать анизотропией по кристаллографическим осям.

$$\alpha = \frac{\left(\frac{a_T - a_0}{a_0}\right)}{T - T_0} \quad (2)$$

Линейное тепловое расширение одинаково по главным кристаллографическим направлениям только для кубических кристаллов, в других случаях необходимо использовать формулу для объемного КТР [37].

$$\alpha = \frac{(V_{T2} - V_{T1})}{V_{T1} \cdot (T_2 - T_1)} \quad (3)$$

Основные механизмы, приводящие к эффекту отрицательного теплового расширения, можно разделить на следующие категории:

- структурная гибкость каркасных материалов
- сокращение атомного радиуса
- фазовые переходы

- магнитообъемный эффект
- изменение электронной конфигурации

Краткое описание каждого механизма и типичные материалы с ОТР приведены ниже для каждой категории.

Структурная гибкость

В эту категорию входят разнообразные материалы, например, силикаты, такие как LiAlSiO_4 (β -эвкрипит), вольфраматы, такие как ZrW_2O_8 , цианиды, такие как $\text{Cd}(\text{CN})_2$, а также ReO_3 [38] и $(\text{HfMg})(\text{WO}_4)_3$ [39]. Материалы этой категории характеризуются сильными атомными связями, которые часто имеют большую прочность связи z/p (z – заряд катиона; p – координационное число катиона), как у связей $\text{W} - \text{O}$ и $\text{Si} - \text{O}$ [40]. В случае продольных колебаний средняя длина связи увеличивается с увеличением температуры. Однако, если длины связей $\text{M} - \text{O}$ остаются относительно постоянными, в то время как поперечные колебательные моды возбуждаются, тогда наблюдается общее уменьшение расстояния $\text{M} - \text{M}$. Это и приводит к общему сокращению объема материала. Относительно сильные межатомные взаимодействия наблюдаются у большинства керамических материалов, что отражается на их низком значении коэффициентов термического расширения. Обычно КТР керамических материалов положительный и лежит в диапазоне $0.5\text{-}15 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Если и происходит сжатие, то в большинстве случаев оно анизотропное, то есть одновременно осуществляется расширение в одном направлении и сжатие в другом. Изотропным коэффициентом теплового расширения обладают некристаллические керамики и керамики в кубической модификации.

Отрицательное тепловое расширение существует в оксидах BaTiO_3 , PbTiO_3 и в некоторых других AMO_3 со структурой перовскита ниже температуры фазового перехода из кубической фазы в тетрагональную. Известно, что средние расстояния металл–кислород ($\text{M} - \text{O}$) в многогранниках уменьшаются по мере того, как многогранники становятся более симметричными [41]. Этот эффект можно объяснить тем, что анион–анионные отталкивания минимизируются по мере того, как многогранники становятся более симметричными. Этот эффект выражен в PbTiO_3 , поскольку и многогранники PbO_{12} , и многогранники TiO_6 значительно изменяются с температурой в тетрагональной структуре. В низкотемпературном диапазоне тепловое расширение происходит вдоль осей a и b , а тепловое сжатие–вдоль оси c . Это приводит к небольшому тепловому сжатию объема элементарной ячейки в тетрагональной структуре. У BaTiO_3 эффект гораздо меньше. Как только BaTiO_3 и PbTiO_3 становятся кубическими, они показывают нормальное положительное тепловое расширение [34].

Более подробное объяснение природы ОТР каркасного материала включает в себя концепцию жестких структурных элементов (RUM – Rigid Unit Modes) и квазижестких структурных элементов (q-RUM) [41]. Жесткие структурные элементы определяют возможные колебательные моды, ответственные за связанное вращение жестких групп внутри каркаса. Явление наблюдается для ряда каркасных материалов, где жесткие полиэдры связаны относительно гибкими связями, такими как мостиковые атомы кислорода. Возбуждение жестких структурных элементов может привести к общему сокращению объема, которое аналогично таковому для простого случая поперечных связей $M - O - M$, описанного выше [42]. На рис. 1 показано двумерное изображение, характеризующее данную концепцию. Квазижесткие структурные единицы (qRUM) концептуально похожи, но в этих случаях требуется небольшая степень гибкости в полиэдрах, что позволяет их искажать при вращении.

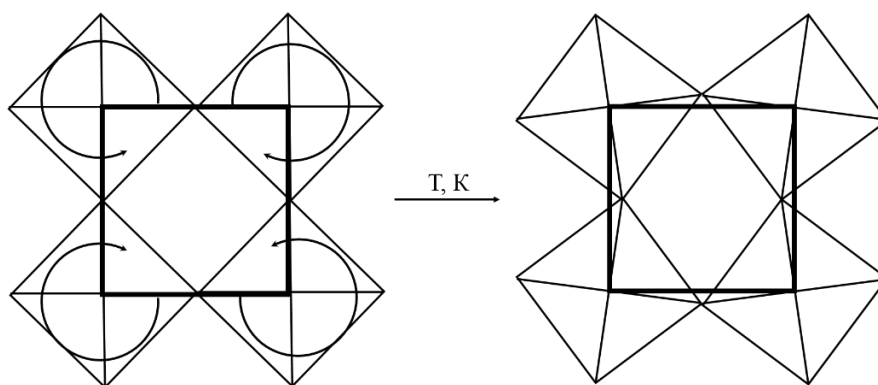


Рисунок 1. Схематичное представление поперечных тепловых колебаний связей $M-O-M$, вызывающих эффект ОТР.

Установлено, что взаимосвязанные колебания квазижестких групп могут приводить к явному уменьшению расстояний связей в зависимости от температуры в $Sc_2(WO_4)_3$ [43]. Изотропная модель уточнения объясняет именно такое сокращение с изменением температуры. Однако, это только кажущиеся сокращения; с кристаллохимической точки зрения можно ожидать небольшого увеличения расстояния связи $Sc - O$ и связи $W - O$, которое в основном не изменится с ростом температуры. Уменьшение видимых длин связей может быть преобразовано в изменение эффективного объема многогранников с температурой. Октаэдры ScO_6 демонстрируют кажущуюся $\alpha = -4.12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а тетраэдры WO_4 $\alpha = -3.6 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. В действительности, разумеется, изменяются не сами составляющие многогранники, а объем свободного пространства между ними. Эти изменения в эффективном объеме и вызывают ОТР для данного соединения [37].

Силикаты

Одной из групп материалов с ОТР являются каркасные силикаты различных типов, такие как $LiAlSiO_4$ (β -эвкрипит) [44], $Li_2Al_2Si_nO_{4+2n}$ (синтетические β -сподумены) [45] и $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$

(кордиерит) [46]. Такие силикаты иногда отличают от других ОТР материалов, имеющих гибкую структуру [17]. Эти материалы содержат двумерные слои, состоящие из ионных связей, таких как $Li-O$ и $Mg-O$. Эти слои связаны сильными ковалентными связями, такими как $Al-O$ и $Si-O$. Поскольку ионные связи удлиняются с ростом температуры, расширение происходит в двух направлениях внутри пластин. Из-за жесткости ковалентных связей пластины сближаются, как схематически показано на рисунке 2 [47].

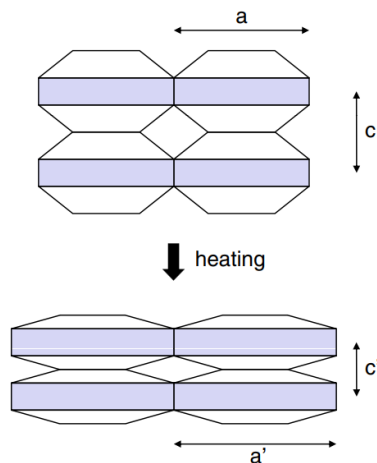


Рисунок 2. Схема анизотропного теплового расширения в силикатах.

Слои подвергаются тепловому расширению и притягиваются друг к другу в направлении, перпендикулярном слоям, что вызывает значительное тепловое сжатие в этом направлении.

Следовательно, значительное ОТР появляется в перпендикулярном направлении к расширяющимся под воздействием температуры пластинам. Хотя объемное тепловое расширение может быть как положительным, так и отрицательным в этом механизме, многие материалы показывают только отрицательное (хотя и небольшое) объемное тепловое расширение. Большая анизотропия теплового расширения ограничивает практическое использование этих материалов. Например, их эффективность в качестве компенсаторов теплового расширения сильно зависит от их морфологии [48].

Соединения семейства NASICON $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ изоструктурны коснариту $NaZr_2(PO_4)_3$ (NZP) и интересны благодаря их практически нулевому тепловому расширению. Структура $NaTi_2(PO_4)_3$ этого типа [49] представляет собой трехмерный каркас из связанных вершинами октаэдров TiO_6 и тетраэдров PO_4 . Соединения типа NASICON обладают анизотропией теплового расширения относительно осей тригональной ячейки [15]. Так, в NZP происходит положительное тепловое расширение вдоль оси c и тепловое сжатие вдоль осей a и b . Характер теплового расширения соединений типа NASICON определяется различными факторами в каждом отдельном случае. Например, $LiTi_2(PO_4)_3$ демонстрирует миграцию катиона Li^+ внутри каркаса структуры [50], а для $Sr_{0.5}Ti_2(PO_4)_3$ возникновение ОТР связано с эффектами вращения координационных

полиэдров и катионными вакансиями. Ряд цеолитов также показывают ОТР в определенных температурных диапазонах [51,52]. Сильные связи Si – O, P – O, Al – O и Zr – O показывают незначительное тепловое расширение, тогда как значительное тепловое расширение происходит для более слабых связей Mg – O, Li – O и Na – O [53].

Цианиды

Ряд каркасных материалов с цианидными мостиками также демонстрирует ОТР. Данное явление в этих материалах происходит вследствие наличия жестких структурных элементов, которые имеют более гибкую природу связей M – CN – M, в отличие от связей M – O – M. Гудвин и Кеперт показали, что несмотря на то, что материалы с цианидным мостиком гибкие, они могут обеспечивать намного больше жестких структурных элементов, нежели чем их одноатомные мостиковые аналоги [54].

Соединение Fe[Co(CN)₆] со структурным типом ReO₃ и одноатомными мостиками, замещенными двухатомными CN-связями, также обладает ОТР [20]. Фактически в этом материале имеется исключительно небольшой, хотя и отрицательный, коэффициент температурного расширения ($\alpha = -1.47 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне температур 4.2-300 К).

В работах [55,56] было показано, что Zn(CN)₂ демонстрирует одно из самых больших значений ОТР, о котором сообщалось ($\alpha = -19.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Его структура состоит из двух идентичных взаимопроникающих каркасов, каждый из которых состоит из связанных тетраэдров Zr(CN)₄. Каждый из этих каркасов представляет собой цианидсодержащий аналог β-квартцита (SiO₂) с неупорядоченной ориентацией звеньев CN. С помощью анализа парной функции распределения данных рентгеновского рассеяния было показано, что поперечные колебательные моды являются причиной ОТР в данном соединении. В ходе исследований было установлено, что поперечное смещение цианидных мостиков увеличивается с ростом температуры. [56].

Вольфрамат циркония

В 1959 году Грэм и др. впервые получили ZrW₂O₈ и сообщили, что образцы ZrW₂O₈ с небольшим количеством примесей могут быть получены путем нагревания оксидов ZrO₂ и WO₃ до температуры выше 1423 К и закалки в воде или на воздухе [57]. Они обнаружили, что медленное охлаждение образца приводит к обратному разложению до бинарных оксидов. Фазовые соотношения в системе ZrO₂ – WO₂ – WO₃ были более подробно исследованы Чангом и др. в 1967 г [58]. Авторы проводили реакции в герметичных платиновых трубках, которые после нагревания были подвергнуты быстрому охлаждению, и обнаружили, что ZrW₂O₈ является единственной термодинамически стабильной трехфазной системой в узком температурном интервале от 1378 до 1530 К. При температурах ниже 1050 К соединение является метастабильным.

ОТР для ZrW_2O_8 впервые наблюдали Мартинек и Хаммел. В своей работе авторы использовали метод дилатометрии для изучения расширения материала от комнатной температуры до 973 К [59]. Структура ZrW_2O_8 была определена по данным порошковой рентгенографии и нейтрографии Мэри и др. [3], и независимо другой группой авторов – Ауреом и др. [60]. Наряду с решением структуры при комнатной температуре, также проводили исследования при изменении температуры.

Структура ZrW_2O_8 при комнатной температуре была решена и уточнена в пространственной группе $P2_13$. Структура, показанная на рисунке 3, может быть описана как принципиально похожая на структуру NaCl, в которую входят жесткие структурные элементы: октаэдры ZrO_6 и тетраэдры WO_4 , соединенные атомами кислорода. Каждый октаэдр ZrO_6 соединен с шестью тетраэдрами WO_4 , тогда как тетраэдры соединены только с тремя октаэдрами и имеют по одному свободному атому кислорода.

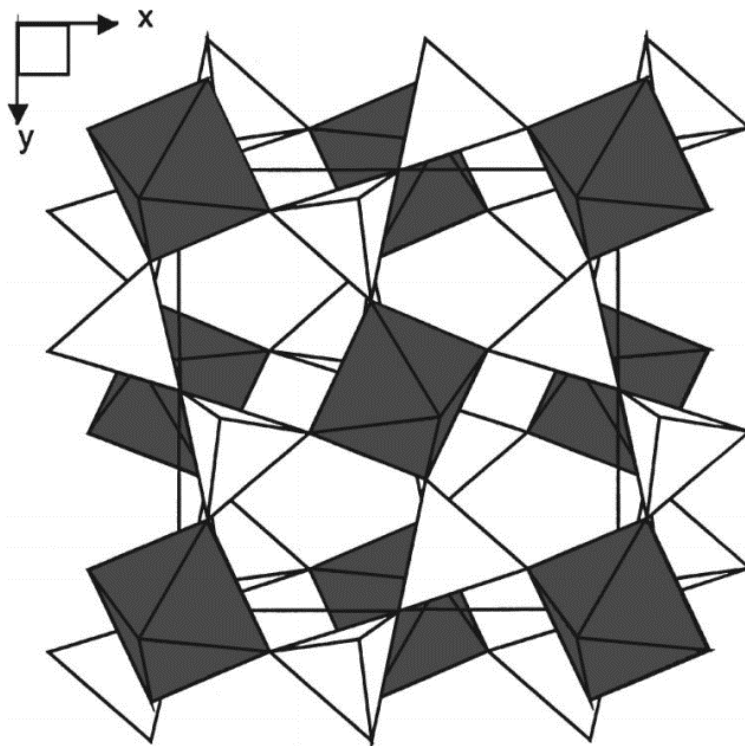


Рисунок 3. Полиэдрическая модель ZrW_2O_8 , состоящая из октаэдров ZrO_6 и тетраэдров WO_4 .

Известно, что потенциал для поперечных колебаний в группе $Zr - O - W$ значительно ниже, чем для продольных колебаний (которые соответствуют изменению в длине связи $M - O$). В связи с этим, повышение температуры инициирует поперечные колебания атома O в связи (длина связи $M - O$ остается практически неизменной), которые могут вызвать уменьшение расстояния $Zr - W$ и являться причиной возникновения отрицательного коэффициента теплового расширения в вольфрамате циркония [3]. Вследствие асимметрии зависимости потенциала от расстояния,

продольные колебания М – О способствуют увеличению расстояний между атомами Zr – W. Благодаря высокой гибкости структуры возможен поворот структурных элементов относительно общего атома кислорода на угол θ . При повышении температуры угол θ , на который поворачиваются структурные элементы, растёт, и размер рассматриваемой ячейки кристаллической структуры будет уменьшаться. Таким образом, отрицательный КТР будет проявляться во всей структуре вследствие поворота жестких структурных элементов.

Причины возникновения отрицательного КТР были объяснены посредством изучения фононного спектра [61–63]. Известно, что тепловое расширение веществ – явление структурное, которое определяется межатомным взаимодействием, а, следовательно, должно отражаться в фононном спектре. Структуру фононного спектра вольфрамата циркония можно представить в виде жестких мод (в зарубежной литературе RUMs), которые отражают высокую низкоэнергетическую плотность состояния [64]. Низкая симметрия этих фононов, вероятно, запрещает структурный переход, который происходит в других системах, имеющих аналогичные моды, например, SrTiO₃ [65]. Однако сохранение отрицательного КТР при низких температурах предполагает малый вклад низкоэнергетических мод, инициирующих тепловое расширение. Исследования удельной теплоемкости ZrW₂O₈ [66] показали, что существует значительный низкотемпературный вклад, обусловленный присутствием высокой плотностью фононов низкотемпературных колебаний. Ниже 50 К в $C(T)$ преобладает эйнштейновская составляющая энергии, которая составляет 6.5 % от общего значения по всем степеням свободы решетки, концентрация веса фонового спектра (5 мэВ) при низких энергиях является аномальной для материалов с кубической структурой, и является причиной присутствия RUMs в кристаллической решетке вольфрамата циркония [62].

Было установлено, что кубический вольфраMAT циркония обладает отрицательным тепловым расширением во всем диапазоне температур (от 2 до 1050 К), как показано на рисунке 4 [3]. Коэффициент теплового расширения $\alpha = -9.1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (в диапазоне от 0 до 350 К) [67] сопоставим по абсолютной величине с положительным расширением обычных материалов, таких как глинозем ($\alpha = +7.8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [68] и кремний ($\alpha = +2.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [69]. Это довольно необычное свойство материала, и, кроме того, благодаря его кубической симметрии сжатие с повышением температуры является изотропным. Это делает ZrW₂O₈ очень перспективным соединением для использования в композитных материалах, что будет обсуждаться в других разделах. Фазовый переход при ~ 450 К зафиксирован как в экспериментах по дифракции рентгеновских лучей с переменной температурой, так и при использовании дилатометрии [3]. Повышение симметрии наблюдается при исчезновении некоторых отражений в рентгенограммах с повышением температуры. Структура высокотемпературной фазы β -ZrW₂O₈ практически идентична структуре α -ZrW₂O₈, но с добавлением центра инверсии, который изменяет пространственную группу соединения с $P2_13$ на

Рис. 3. Данный фазовый переход сопровождается изменением параметра решетки и 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 $\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$ [3].

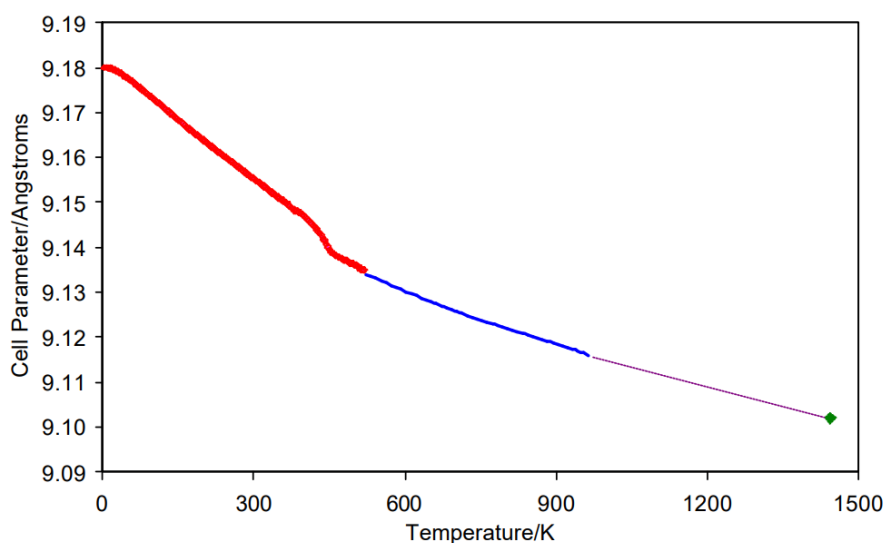


Рисунок 4. Изменение параметра решетки ZrW_2O_8 с ростом температуры. Тепловое расширение кубического ZrW_2O_8 определено нейтронографией (красная линия), дилатометрией (синяя линия) и высокотемпературной нейтронографией.

Мэри и соавторы [3] первоначально предполагали, что гибкие связи $\text{Zr} - \text{O} - \text{W}$ были источником отрицательного теплового расширения. Это было подтверждено Эвансом и другими исследователями, которые показали, что ОТР связано с поперечными колебаниями атомов кислорода, соединяющего $\text{Zr} - \text{O} - \text{W}$ [67]. Полиэдры ZrO_6 и WO_4 участвуют в связанных вращениях, оставаясь при этом относительно жесткими, что приводит к уменьшению объема, как схематически показано на рисунке 2. Связи $\text{Zr} - \text{O}$ и $\text{W} - \text{O}$ значительно увеличиваются в длине при нагревании, что, конечно, приводит к незначительному положительному тепловому расширению, но эффект сжатия поперечными колебаниями является более значительным и, как следствие, доминирующим. Эванс и др. также провели дальнейшие структурные исследования с использованием порошковой дифракции высокого разрешения [67].

Существует достаточно исследований, связанных с влиянием замещения Zr^{4+} на множество других ионов металлов ($\text{Hf}, \text{Ti}, \text{Sc}, \text{In}, \text{Y}, \text{Lu}$) [70,71]. Основной целью этих исследований является изучение изменений температуры фазового перехода, вызванного замещением ионов. Такие материалы были бы весьма перспективными для определенных областей индустрии, где резкое изменение теплового расширения при температуре фазового перехода вызывает негативные последствия. α - и β - HfW_2O_8 изоструктурные α - и β - ZrW_2O_8 и могут быть синтезированы аналогично ZrW_2O_8 . Соединение

демонстрирует такое же поведение отрицательного теплового расширения и $\alpha \rightarrow \beta$ фазовый переход из упорядоченной фазы в неупорядоченную фазу, что было установлено с помощью рентгеновской дифракции [70]. Первые исследования HfW_2O_8 , проведенные Эвансом и др., показали, что фазовый переход происходит при 430 К, то есть при температуре, аналогичной ZrW_2O_8 [70]. Дифракционные и калориметрические измерения, сделанные Ямамури с соавторами, впоследствии показали, что на самом деле температура фазового перехода заметно выше для HfW_2O_8 , чем для ZrW_2O_8 , причем это различие объясняется тем, что химические связи $\text{Hf} - \text{O}$ прочнее, чем $\text{Zr} - \text{O}$ [70]. Авторы сообщают, что температуры фазового перехода по данным сканирующей калориметрии составляют 437 ± 1 и 463 ± 2 К для ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , соответственно. Энтальпия и энтропия, связанные с фазовым переходом определены как 934 ± 10 Дж и 2.1 ± 0.2 Дж/К. Замечено, что значение энтальпии перехода ~ 934 Дж для HfW_2O_8 больше, чем данный параметр ~ 907 Дж для ZrW_2O_8 , что означает более высокую температуру фазового перехода для HfW_2O_8 . Данные дифракции рентгеновских лучей показали значения температур фазовых переходов 444 ± 2 и 468 ± 2 К, соответственно.

Уменьшение атомного радиуса

Наибольшее значение отрицательного теплового расширения в неорганических материалах было достигнуто при замещении части атомов атомами меньшего радиуса. Этот тип механизма достижения ОТР в материалах является результатом изменения атомного (ионного) радиуса в зависимости от валентности. Когда происходит перенос заряда между атомами, размер атома, принимающего электроны, увеличивается, тогда как размер атома, отдающего электроны, уменьшается. Однако подобное изменение атомного радиуса сильно зависит от элемента и его электронной конфигурации. Сжатие происходит, когда расширение акцепторного атома относительно мало, а сжатие донорного атома относительно велико. Отрицательное тепловое расширение может происходить, когда перенос заряда индуцирован термически, как сообщается, например для $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ [72]. Фуллерид самария ($\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$) обладает ОТР между 4.2 и 32 К [72,73].

Структурные свойства $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ были изучены как функция температуры в диапазоне от 5 до 295 К с помощью высокоразрешающей синхротронной рентгеновской порошковой дифракции [74]. Как и в $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$, наблюдаемая сверхструктура в $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ возникает в результате частичного упорядочения катионных вакансий в подрешетке атомов Yb , заполняющих тетраэдрические пустоты в КПУ молекул C_{60} , что приводит к ромбической элементарной ячейке с двукратно увеличенными параметрами по сравнению с кубическими ячейками фуллеридов щелочных металлов. Высокотемпературные дифракционные исследования показали аномальное поведение структуры соединения в области температур от 5 до 60 К. В данном диапазоне наблюдается уменьшение параметров элементарной ячейки при непрерывном повышении температуры, приводящее к общему уменьшению объема решетки на 1.4% при нагреве от 5 до 60 К.

Фазовые переходы

Как было описано ранее, жесткие структурные единицы (RUM) вызывают изменения в углах связи М – О – М. Однако некоторые структуры, несмотря на наличие жестких многогранников, не показывают вращение связанных многогранников, приводящее к ОТР. Данный эффект можно наблюдать во многих структурах, которые претерпевают фазовый переход при определенной температуре.

Хорошим примером являются перовскиты как типичные соединения с мостиками М – О – М и фазовыми переходами типа смещения. В качестве примера можно рассмотреть $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ [75], который претерпевает фазовый переход первого рода из низкотемпературной фазы с большим объемом в высокотемпературную фазу с меньшим объемом. Изменение объема составляет 2.9%. Это изменение объема происходит в результате переноса заряда с Ni на Bi при повышении температуры. Данный оксид имеет отрицательный коэффициент термического расширения $\alpha = -82 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ при $T = 320\text{-}380 \text{ K}$. Аналогичное поведение наблюдалась для перовскитоподобного $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ в работах [76,77], что обусловлено переносом заряда от Fe к Cu при нагреве. Большое значение ОТР при комнатной температуре у $\text{Bi}_{0.95}\text{La}_{0.05}\text{NiO}_3$ имеет важное практическое значение для компенсации теплового расширения в различных композитах, однако широкому применению этого материала препятствуют высокие давления (около 6 ГПа), необходимые для его синтеза, и большой термический гистерезис, вызванный фазовым переходом первого рода.

Эффект ОТР при фазовом переходе демонстрируют также структура типа $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ и цеолит феррьерит [78]. В работе [79] было показано, что моноклинная фаза $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ имеет положительное значение коэффициента термического расширения, а орторомбическая фаза имеет отрицательное значение КТР. Также было показано, что в целом такие молибдатные структуры демонстрируют положительные значения КТР в моноклинной фазе, однако после фазового перехода в орторомбическую фазу КТР принимает отрицательные значения ($-6.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ [18] и $-6.3 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ для $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ [79]). Более того, материалы с отрицательным тепловым расширением типа $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ вызывают большой интерес из-за их термодинамической стабильности и большей химической вариабельности, поскольку атомы Sc могут быть заменены частично или полностью атомами трехвалентного переходного металла или лантаноида от Lu до Ho и их коэффициент теплового расширения может быть изменен на положительный, нулевой или отрицательный, соответственно [80]. Было установлено, что наноструктурные порошки $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ размером частиц 10 нм проявляют значительный отрицательный коэффициент термического расширения [81].

Фазовые переходы представляют интересный вариант, приводящий к ОТР, но, учитывая их очень специфические температурные зависимости, они не имеют широкого диапазона применения.

Магнитообъемный эффект

Магнитообъемный эффект представляет собой изменение объема материала вследствие изменения амплитуды магнитного момента в металле. Впервые он был открыт Гийомом в 1897 году [11] для Fe–Ni инварного сплава, который имеет низкое тепловое расширение $\alpha = 0.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ниже температуры Кюри, равной 500 К [82]. За это открытие Гийом был удостоен Нобелевской премии по физике в 1920 году. Термин «инвар» долгое время применялся к первым открытым сплавам Fe–Ni в узком смысле, но теперь он используется в качестве общего термина для магнитных металлов и сплавов, которые проявляют аномалии теплового расширения магнитного происхождения. Уже более ста лет Fe–Ni сплав является важным универсальным материалом с низким коэффициентом расширения. Помимо сплавов Fe–Ni в эту группу материалов входят такие материалы, как инварный сплав Fe–Pt [83,84] и суперинвар (Fe–Ni–Co) [33]. В дополнение к этим ферромагнитным сплавам известен антиферромагнитный инвар на основе Cr [85].

Понимание классического инварного эффекта в железоникелевых сплавах базируется на его ферромагнитной природе и связи с магнитообъемным эффектом. Возникающее отрицательное тепловое расширение определяется магнитным переходом парамагнитной фазы в ферромагнитную или антиферромагнитную фазу. Общее объяснение возникновения ОТР вследствие магнитообъемного эффекта состоит в том, что больший объем способствует появлению магнитного момента в металле. Электронная теория твердого тела дает микроскопическую картину: увеличение объема подавляет перекрытие электронных орбиталей и, следовательно, уменьшает ширину полосы электронной перестройки. Сужение ширины полосы может увеличить плотность состояний при энергии Ферми, что благоприятствует магнетизму. Эффект магнитного объема напрямую связан с давней проблемой – происхождением магнетизма в металлах, и рассматривается в качестве фундаментальной темы в физике [86,87].

Изменение электронной конфигурации

Изменение электронной конфигурации может привести к ОТР или аномальному тепловому расширению в функциональных материалах, таких как полупроводники Si, Ge и GaAs, [88,89], диэлектрики Мотта для соединений на основе Ca_2RuO_4 [90,91], перовскиты $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [76] и BiNiO_3 [75] и сверхпроводники MgB_2 [92,93] и $\text{Ba}(\text{Fe}_{0.926}\text{Co}_{0.074})_2\text{As}_2$ [94]. ОТР наблюдалось при низких температурах во многих тетраэдрических полупроводниках, таких как Si, Ge и GaAs. Авторами было высказано предположение, что свободные электроны полупроводников могут «размягчать» решетку, что приводит к изменению свободными электронами диапазона и величины

ОТР. Например, величина и температурный диапазон ОТР могут быть увеличены в легированных Те полупроводниках GaAs с повышенной концентрацией свободных электронов ($1.2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$) по сравнению с не легированными N-типа GaAs с относительно более низкой концентрацией свободных электронов ($2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$). Также тепловое расширение Те-легированного полупроводника $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{As}$ близко к нулю при температуре ниже 60 К в темноте, в то время как при сильном освещении белым светом тепловое расширение принимает отрицательные значения.

Индукцированный температурой межзонный перенос заряда может привести к уменьшению ионного радиуса при нагревании, что приводит к образованию ОТР. Благодаря этому эффекту были найдены некоторые материалы с ОТР такие как: $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ [72], BiNiO_3 [75], $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ [76] и $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$ [95].

1.1.2. Композиты на основе материалов с ОТР

На сегодняшний день одними из основных перспективных материалов являются композиты. В то же время, важной проблемой при эксплуатации устройств, содержащие композиционные материалы, является несоответствие значений коэффициентов термического расширения исходных материалов. Точность позиционирования имеет решающее значение во многих областях науки и техники. Основное применение материалы с ОТР находят в технологии производства композиционных материалов в качестве компенсатора теплового расширения для создания прецизионных изделий с заданным коэффициентом термического расширения.

Основными требованиями, предъявляемыми к материалам с ОТР в качестве наполнителя в композитах, являются термодинамическая стабильность и необходимый размер получаемых частиц. Большинство таких соединений, например ZrV_2O_7 и $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ являются термодинамически стабильными и могут быть получены традиционными твердофазными методами [96,97], в отличие от AM_2O_8 ($A = \text{Zr, Hf}$; $M = \text{W, Mo}$), которые являются метастабильными при комнатной температуре [58,98]. Получение значительных количеств кубических ZrMo_2O_8 или HfMo_2O_8 при высоких температурах может оказаться невозможным, поскольку MoO_3 и WO_3 проявляют значительную летучесть при высоких температурах, что делает длительный нагрев исходных смесей бинарных оксидов неблагоприятным.

Соединения AM_2O_8 ($A = \text{Zr, Hf}$; $M = \text{W, Mo}$) и другие материалы с ОТР, имеющие небольшой предел термостойкости, не подходят для керамических композитов, требующих спекания при высокой температуре. В связи с этим не менее важным является температурный диапазон, в котором материал проявляет ОТР. Основным недостатком многих материалов с ОТР является их нестабильность при умеренном давлении. При приготовлении композита необходимо избегать давлений, при которых наполнитель с ОТР необратимо переходит в другую фазу. Примерами таких

соединений с ОТР являются ZrW_2O_8 и HfW_2O_8 , которые демонстрируют необратимые фазовые переходы при 0.2 и 0.6 ГПа соответственно [99,100]. Также ромбические соединения $A_2M_3O_{12}$ претерпевают фазовый переход в более плотную моноклинную фазу при 0.3-0.7 ГПа [101–104]. Другая проблема возникает из-за нестабильности некоторых соединений в условиях окружающей среды, если они не используются в герметичной системе. Соединения $A_2M_3O_{12}$ очень гигроскопичны, когда А является лантанидом или иттрием, образуя тригидрат $A_2M_3O_{12} \cdot 3H_2O$ в течение нескольких минут воздействия атмосферной влаги. Если вода может быть удалена нагреванием, то повторное увлажнение и обезвоживание, вероятно, ускорит разрушение композита. Твердые растворы с содержанием вольфрама от 30 до 90% – $Zr_{1-x}Hf_xMo_{2-y}W_yO_8$ также включают воду в свои кристаллические структуры [104,105], хотя поглощение происходит медленнее и не приводит к значительному изменению кристаллической структуры.

Керамический композит $Fe_xSc_{2-x}Mo_3O_{12}/MoO_3$ с близким к нулю тепловым расширением был получен реакцией расплава [106]. Полученный композит содержал значительное количество пустот и был хрупким, что объяснялось испарением MoO_3 . Кроме того, сообщается о магниевом композите, содержащем 20 об. % $Zr_2W_2O_{12}$ [107]. Общий коэффициент теплового расширения был лишь незначительно уменьшен.

В работе [108] были успешно синтезированы композиты $Mn_3Cu_{0.5}A_{0.5}N$ (A = Ni, Sn) / Cu с нулевым тепловым расширением. Было обнаружено, что большое положительное тепловое расширение Cu может быть эффективно скомпенсировано соединением $Mn_3Cu_{0.5}A_{0.5}N$ (A = Ni, Sn). В частности, композиты демонстрируют практически нулевое тепловое расширение с коэффициентом теплового расширения $4.7 \times 10^{-7} K^{-1}$ в диапазоне температур 290-320 К.

Образцы композитов Al – $ZrMgMo_3O_{12}$ были получены твердофазным синтезом [109]. Когда массовое соотношение Al: $ZrMgMo_3O_{12}$ было (1:4), КТР составлял $0.77 \times 10^{-6} K^{-1}$ (от 298 до 673 К), что соответствует диэлектрическому материалу с тепловым расширением, близким к нулю. Для композита Al – $ZrMgMo_3O_{12}$ с массовым соотношением (3:2), КТР был равен $8.72 \times 10^{-6} K^{-1}$.

В работе [110] сообщается о композитах $Sc_2W_3O_{12}/ZrO_2$ с регулируемыми коэффициентами теплового расширения, которые были успешно синтезированы методом *in situ* жидкофазного спекания. КТР керамики $Sc_2W_3O_{12}/YSZ$ можно регулировать в диапазоне от $-2.03 \times 10^{-6} K^{-1}$ до $7.60 \times 10^{-6} K^{-1}$. Одно из самых низких значений теплового расширения ($1.04 \times 10^{-6} K^{-1}$) наблюдалось в образце с весовым соотношением $Sc_2W_3O_{12}/YSZ$ 1:1.

1.2. AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$)

1.2.1. Методы синтеза AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$)

Вольфрамат циркония ZrW_2O_8

Известно, что получение кубического вольфрамата циркония сопряжено с рядом трудностей, поскольку соединение является термодинамически метастабильным при температурах ниже 1050 К и термодинамически стабильным в узком температурном интервале от 1378 до 1530 К [111]. Вольфрамат циркония получают твердофазной реакцией между оксидами вольфрама (VI) и циркония (IV) при температурах выше 1400 К [112–115] или методами «мягкой» химии, к которым относятся золь-гель метод [116–118] и термолиз прекурсора, полученного гидротермальным синтезом [119–123]. Однако каждый из этих способов имеет свои недостатки, среди которых можно отметить:

- Сублимация WO_3 при высоких температурах, которая приводит к нарушению стехиометрии соединения;
- Агломерация порошка при получении золь-гель методом и химическим осаждением;
- Продолжительное время старения золя.

Наиболее перспективным является гидротермальный метод получения прекурсора с последующей стадией термолиза, который позволяет получать при относительно низких температурах наноразмерный порошок ZrW_2O_8 [121]. На кинетику процессов, протекающих в ходе гидротермальной реакции, значительное влияние оказывают температура и продолжительность синтеза, исходные величины рН среды, значение давления в системе. Синтез порошков осуществляется в стальных автоклавах с тефлоновыми вкладышами, которые могут выдерживать как высокие давления, так и температуры в течение длительного времени [122]. Процесс синтеза ZrW_2O_8 гидротермальным методом включает в себя получение прекурсора $ZrW_2O_7(X)_2 \cdot 2H_2O$, где $X = F, Cl, NO_3, OH$ с последующим его термическим разложением до кубической модификации вольфрамата циркония при относительно низких температурах. В работе [120] сообщается, что ZrW_2O_8 формируется уже при 888 К. Температура формирования монокристалла составляет 573 К [119]. Кристалличность конечного порошка ZrW_2O_8 сильно зависит от свойств прекурсора. В работах [119,120] показано, как исходные материалы влияют на морфологию вольфрамата циркония. На морфологию порошка вольфрамата циркония влияют продолжительность теплового воздействия, тип кислоты и кислотность раствора. В работе [120] было показано, что для получения порошка ZrW_2O_8 высокой степени кристалличности необходимо использовать только соляную и азотную кислоты. При этом увеличение концентрации кислоты при получении прекурсора $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ обеспечивает уменьшение размера частиц порошка ZrW_2O_8 . Более однородное распределение частиц по размерам достигается за счет продолжительного нагрева (300-

500 часов). Частицы вольфрамата циркония, полученного с добавлением HCl и HNO₃, имеют вытянутую призматическую форму, рисунок 5. Добавление H₂SO₄ к соляной кислоте с целью получения монодисперсных порошков привело к изменению формы частиц. Так, в зависимости от соотношения [HCl]:[H₂SO₄] конечный порошок состоял из частиц двух видов: прямоугольные вытянутые с заостренными краями и дендритного типа. Средний размер вытянутых частиц составил 10 – 15 нм в ширину и 500 нм в длину. Добавление спирта в процессе синтеза позволяет избежать агломерации частиц порошка [120].

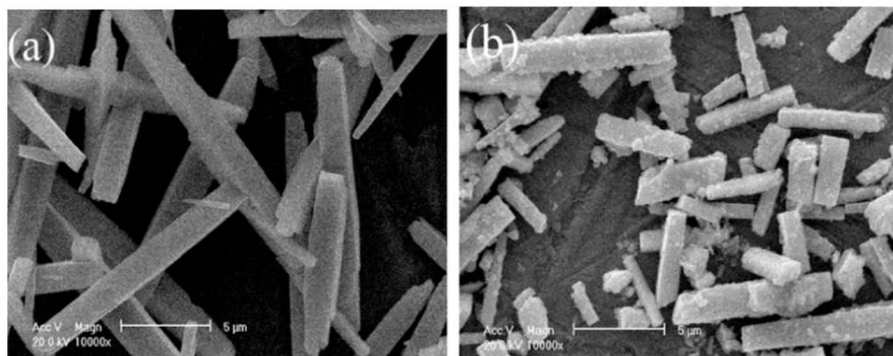


Рисунок 5. СЭМ изображения порошка ZrW₂O₈, полученного гидротермальным методом при добавлении а) HCl б) HNO₃

Молибдат циркония ZrMo₂O₈

Различные полиморфные модификации молибдата циркония могут быть получены путем выбора соответствующего метода синтеза. Наиболее кинетически устойчивыми являются моноклинная (β) и тригональная (α) модификации ZrMo₂O₈ [123,124]. Для приготовления моноклинного β -ZrMo₂O₈, ZrO₂ и MoO₃ были взяты в соотношении 1:2. Термообработку проводили в соответствии с процедурой, упомянутой в работе [125]. Смесь хорошо измельчают и отжигают при 873 К в течение 48 ч, выход в изотермическую зону происходит со скоростью нагрева 10 К/мин с промежуточным измельчением через 24 ч. Для приготовления тригонального ZrMo₂O₈, ZrO₂ и MoO₃ были взяты в соотношении 1:2. Композицию хорошо измельчали в агатовой ступке, затем полученную смесь отжигали при 973 К в течение 24 часов; нагрев до заданной температуры проводили при скорости нагрева 10 К/мин с одним промежуточным помолом [124].

Орторомбическая (LT) модификация ZrMo₂O₈ была получена дегидратацией ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O при 573 К в течение 8 ч, а выше этой температуры она была преобразована в кубический ZrMo₂O₈ [126]. Термодинамически метастабильный во всем диапазоне температур кубический ZrMo₂O₈ был получен путем подконтрольной дегидратации прекурсора ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O и золь-гель методом [4]. Впервые полученный ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O с использованием золь-гель метода описан в 1972 году в работе [127]. В работе [123] предложено получать прекурсор ZrMo₂O₇(OH)₂·2H₂O из водных растворов, содержащих (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O и избыток солей, содержащих цирконий,

с последовательным перемешиванием, нагревом с обратным холодильником в течение трех дней, центрифугированием и сушкой при температуре 343 К.

Твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

Некоторые успешные попытки синтеза системы твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ были опубликованы в работах [5,6,123,130]. Фазовые превращения в данной системе демонстрирует возможность существования кубической структуры ниже 1073 К в широком диапазоне температур [131]. Впервые твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 0.4, 0.6, 0.7, 1.0, 1.2, 1.4$ и 1.5) получены в работе [5] с использованием метода совместного химического осаждения. В качестве исходных компонентов были предложены поливольфрамат аммония $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, молибдат аммония $(NH_4)_2MoO_4$ и хлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в соответствующем отношении. Образцы предварительно высушивались при температуре 1173 К для образования оксидов Zr(IV), W(VI) и Mo(VI). Порошки растворяли в воде с последующим нагревом в течение 10 ч. Затем добавляли избыток 6M HCl и кипятили с обратным холодильником в течение 48 ч. После того, как смесь охлаждалась до комнатной температуры, большую часть жидкости устраняли путем декантации. Оставшуюся жидкость удаляли фильтрацией. Продукт затем оставляли при комнатной температуре на 7 дней перед прокаливанием в течение 10 ч на воздухе при различных температурах от 293 до 973 К. Порошки $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ с $x = 0-0.91$ [132] и с $x = 0.3, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0$ [130] также были получены гидротермальным синтезом с использованием автоклавного оборудования. Гидротермальная реакция протекала при температуре 453 К [130] и 403 К [132] с последующим отжигом образцов при различных температурах. На сегодняшний день известно о коэффициентах термического расширения для состава $ZrWMoO_8$, который составляет $-8.7 \times 10^{-6} K^{-1}$ [6], а для состава $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ определен КТР $-11.8 \times 10^{-6} K^{-1}$ от 273 К до 298 К и $-7.4 \times 10^{-6} K^{-1}$ от 383 К до 473 К [5].

1.2.2. Полиморфизм AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$)

Полиморфные модификации ZrW_2O_8

Вольфрамат циркония может существовать в нескольких полиморфных модификациях, таких как: упорядоченная и разупорядоченная кубические, орторомбическая (или по-другому LT – low temperature – низкотемпературная) и тригональная. Аллен провел обширные исследования различных модификаций ZrW_2O_8 [133]. Все фазы термодинамически нестабильны по отношению к бинарным оксидам при комнатной температуре. Кроме того, для их синтеза требуется быстрое охлаждение до температур, где они являются кинетически стабильными. Существуют также различные фазы, образованные при высоком давлении, включая аморфную форму, подобную U_3O_8 , в которой атомы Zr и W разупорядочены [134].

При комнатной температуре все немостиковые связи W – O тетраэдров WO₄ одинаково ориентированы вдоль тройной оси, и ZrW₂O₈ имеет пространственную группу P2₁3. При повышении температуры большинство соседних пар WO₄ начинают менять свою взаимную ориентацию и в температурном интервале от 453-473 К тетраэдры WO₄ разворачиваются с равной вероятностью в обоих направлениях тройной оси. При этом структура вольфрамата циркония переходит из упорядоченной α-фазы (P2₁3) в разупорядоченную β-фазу (Pa $\bar{3}$) [135]. В работе [136] отмечалось, что при тепловой обработке геля вольфрамата циркония, полученного золь-гель методом, сначала формируется тригональная, а при 773 К – кубическая фаза вольфрамата циркония.

Влияние умеренного давления на ZrW₂O₈ было впервые исследовано Эвансом и др. [137], которые представили данные нейтронной дифракции как функцию давления, чтобы изучить структурную подвижность материала, которая является причиной ОТР. Однако было обнаружено, что при приложенном давлении 0.21 ГПа материал претерпевает фазовый переход в ранее неизвестную орторомбическую фазу. Структура закаленной до атмосферного давления фазы была определена из данных порошковой дифракции, по которым также установлено ОТР для данного соединения. Цепочка октаэдров ZrO₆ практически не отличается от подобной цепочки в α-ZrW₂O₈, однако в группах W₂O₈⁴⁻ происходят значительные изменения. В орторомбической фазе ZrW₂O₈ есть 3 кристаллографически различных группы W₂O₈, две из которых имеют значительно более короткие W – W расстояния, чем в α-ZrW₂O₈. Именно это объясняет 5% уменьшение объема, регистрируемое при фазовом переходе. Поведение теплового расширения орторомбического γ-ZrW₂O₈ также было описано Эвансом [138]. Сообщается, что γ-ZrW₂O₈ также обладает отрицательным тепловым расширением $\alpha = -2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (в диапазоне от 4 до 150 К), хотя и меньшим в сравнении с кубической фазой. Около температуры 225 К коэффициент γ-ZrW₂O₈ уменьшается до нуля, становясь положительным выше комнатной температуры вплоть до 400 К. Усиленное взаимодействие между тетраэдрами WO₄ можно рассматривать как добавление «поперечных связей» между полиэдрическими единицами, что объясняет тот факт, что коэффициент расширения, хотя и остается отрицательным, является меньшим по величине, чем в кубической фазе. Дальнейшее сжатие орторомбической фазы ZrW₂O₈ приводит к аморфизации при давлениях от 2.4 до 7.6 ГПа. Варга и соавторы изучали этот процесс с помощью синхротронной рентгеновской дифракции *in situ* и *ex situ* и рентгеновской спектроскопии поглощения (XAS) [139]. Результаты XAS показали, что процесс аморфизации включает в себя изменение координации вольфрама.

В таблице 1 представлены кристаллографические данные о полиморфных модификациях ZrW₂O₈.

Таблица 1. Кристаллографические данные о полиморфных модификациях ZrW₂O₈.

	Параметр решетки, Å	Пр. группа	Коэффициент теплового расширения, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Ссылка
$\alpha\text{-ZrW}_2\text{O}_8$	$a = 9.1575(2)$	$P2_13$	-8.7	[3]
$\beta\text{-ZrW}_2\text{O}_8$	$a = 9.1371(5)$	$Pa\bar{3}$	-4.9	[3]
$\gamma\text{-ZrW}_2\text{O}_8$	$a = 9.07,$ $b = 27.04,$ $c = 8.92$	$P2_12_12_1$	-2.0	[138]

Полиморфные модификации ZrMo_2O_8

Существует несколько модификаций молибдата циркония. Диаграмма взаимопревращения фаз для ZrMo_2O_8 показана на рисунке 6 [140]. Установлено, что номенклатура фаз ZrMo_2O_8 полностью отличается от ZrW_2O_8 . При нагревании бинарных оксидов ZrO_2 и MoO_3 до $\sim 873 \text{ K}$ образуется моноклинный $\beta\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$ [141], его структура была установлена Клевцовой с сотрудниками [142]. Нагрев моноклинной фазы до температуры около 900 K приводит к фазовому переходу в тригональную фазу $\alpha\text{-ZrMo}_2\text{O}_8$, которая стабильна при более высоких температурах.

Кубическая модификация ZrMo_2O_8 существует, но синтезировать ее значительно сложнее, чем в случае вольфрамата циркония. Кубическая фаза ZrMo_2O_8 не может быть синтезирована непосредственно из бинарных оксидов, поскольку не является термодинамически стабильным соединением. Более того подобный синтез затруднен летучестью оксида молибдена, который в свою очередь обладает меньшей температурой сублимации в сравнении с оксидом вольфрама (1068 K против 1746 K).

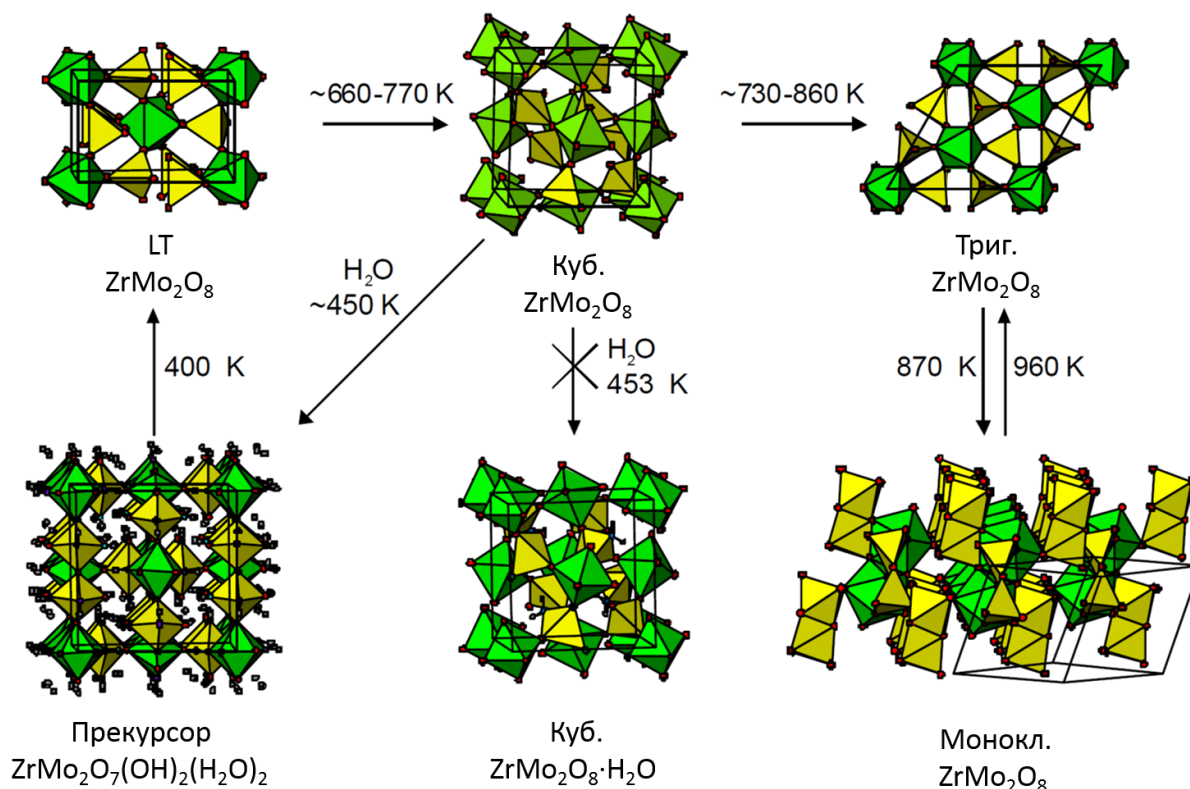


Рисунок 6. Фазы $ZrMo_2O_8$ при комнатной температуре

Фактически, о кубическом $ZrMo_2O_8$ не сообщалось до 2001 года, когда Линд с коллегами обнаружила принципиально иной подход к синтезу кубической фазы путем дегидратации материала предшественника $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ [143]. Нагрев предшественника до 400 K приводит к образованию тригонального $ZrMo_2O_8$. Дальнейшее изучение Линд необходимых условий синтеза показало, что источник материала-предшественника имеет решающее значение для определения чистоты полученного кубического $ZrMo_2O_8$ [128]. Было обнаружено, что использование $ZrO(ClO_4)_2$ в качестве источника Zr («перхлоратный метод») приводит к получению более чистых образцов, нежели в случае «хлоридного метода» с использованием $ZrOCl_2$. Также было обнаружено, что избыток Zr над Mo необходим для получения чистого материала-предшественника и предотвращения осаждения триоксида молибдена. Промежуточная орторомбическая фаза (LT- $ZrMo_2O_8$) в образовании чистого кубического $ZrMo_2O_8$ из предшественника была обнаружена Линд в работе [128], а ее структура и ключевая роль в синтезе кубического $ZrMo_2O_8$ позднее были определены Алленом [126,133]. Топологии двух структур – кубического- $ZrMo_2O_8$ и орторомбического- $ZrMo_2O_8$ (LT) таковы, что значительные участки кубической структуры «предварительно сформированы» в LT- $ZrMo_2O_8$ фазе. Таким образом, кинетика преобразования LT фазы в кубическую, по-видимому, значительно быстрее, чем для более радикальных атомных перестроек, необходимых для образования тригональной фазы.

Кубическая фаза $ZrMo_2O_8$ является изоструктурной β - ZrW_2O_8 ($Pa\bar{3}$) при комнатной температуре и имеет ОТР [128] со средним коэффициентом температурного расширения от $-6.9 \times 10^{-6} K^{-1}$ между 2 и 200 К до $-5.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ между 250 и 502 К. Первые исследования теплового расширения, проведенные Линд [144], показали, что фазовый переход, связанный с кислородным разупорядочением, не наблюдался. Последующее более тщательное нейтронографическое исследование $ZrMo_2O_8$, проведенное Эвансом [6], показало, что, хотя резкого изменения коэффициента теплового расширения не было, как при фазовом переходе $\alpha \rightarrow \beta$ в ZrW_2O_8 , наблюдается значительный гистерезис при тепловом расширении при нагревании и охлаждении образца, как и в случае $ZrWMoO_8$ [6].

Гистерезис и тот факт, что тепловое поведение важно для определения параметра решетки, указывают на то, что разупорядочение расположения атомов кислорода играет важную роль в структурной химии кубического $ZrMo_2O_8$. Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей показали, что переход при температуре около 200 К включает движение атомов кислорода. Было высказано предположение, что этот переход происходит от статически неупорядоченного распределения состояния к динамически неупорядоченному состоянию, так как упорядоченные атомы кислорода при любой температуре не были обнаружены [18,144]. Аллен и Эванс отметили, что это может быть объяснено более высокой ковалентностью связей $Mo - O$ в сравнении со связями $W - O$ [145]. По мере введения молибдена электростатические взаимодействия уменьшаются, следовательно, понижается температура упорядочения. Это согласуется с наблюдением поведения промежуточного соединения $ZrWMoO_8$, где наблюдается некоторое, хотя и не полное, упорядочение в медленно охлажденных образцах.

Вызванный давлением фазовый переход происходит при 0.7-2.0 ГПа по сравнению с 0.21 ГПа для аналогичного перехода в ZrW_2O_8 [146]. Такое более высокое давление потенциально выгодно для разработки композиционных материалов, так как переход, вызванный давлением, может стать причиной проблем, связанных с обработкой материалов, например, композитов состава ZrW_2O_8/Cu [147,148]. $ZrMo_2O_8$ также имеет потенциальное преимущество, заключающееся в том, что переход, вызванный давлением, является обратимым при комнатной температуре, в отличие от ZrW_2O_8 .

Исследование порошковой дифракции с переменной температурой, проведенные Алленом и соавторами, показали, что тепловое расширение в тригональном $ZrMo_2O_8$ сильно анизотропно, как и следовало ожидать в связи с его слоистой структурой [149]. Фактически, существует положительный коэффициент расширения в направлении c (перпендикулярно слоям), а ОТР проявляется в плоскости ab . Это связано со слабыми Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между слоями.

Андерсон и Карлсон провели рентгеновский *in situ* анализ тригонального α -ZrMo₂O₈ [150]. Авторы определили структуру фазы высокого давления γ -ZrMo₂O₈ (моноклинную фазу) с симметрией *C2/m* около 1,1 ГПа и нашли фазовый переход из γ -ZrMo₂O₈ в триклинную фазу с симметрией *P1*, который происходит в диапазоне давлений от 2 до 2.5 ГПа.

В таблице 2 представлены кристаллографические данные о полиморфных модификациях ZrMo₂O₈.

Таблица 2. Кристаллографические данные о полиморфных модификациях ZrMo₂O₈.

Фаза ZrMo ₂ O ₈	Параметры решетки, Å, град.	Пр. группа	Коэффициент теплового расширения, $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Ссылка
куб.	$a = 9.14686$	$Pa\bar{3}$	-6.9 при 2–200 К; -5.0 при 250–502 К	[6,128]
ромб .	$a = 5.879,$ $b = 7.316,$ $c = 9.139$	$Pmn2_1$	-1.2 при 100–500 К.	[126]
триг.	$a = 10.1416 (2),$ $c = 11.7129(3)$	$P\bar{3}1c$	$d(a)/d(T) = -2.8$ при 17–440 К, $d(c)/d(T) +59.6$ при 17–440 К; $d(a)/d(T) -6.3$ при 520–920 К, $d(c)/d(T) +39.4$ при 520–920 К	[150]
мон.	$a = 11.4309(3),$ $b = 7.9376(2)$ $\times 7.4619(2)$	<i>C2/m</i>	–	[141]
трикл.	$a = 5.4377(7)$ $b = 10.2325(13),$ $c = 5.1264(8)$ $\alpha = 94.964(12),$ $\beta = 93.560(7),$ $\gamma = 103.051(12).$	<i>P1</i>	–	[150]

Полиморфные модификации $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

Некоторые успешные попытки синтеза твердых растворов $ZrW_xMo_{2-x}O_8$ были представлены в работах [5,136]. При комнатной температуре $ZrWMoO_8$ имеет динамически разупорядоченную структуру, наблюдаемую в β - ZrW_2O_8 . Порошковая нейтронография с переменной температурой демонстрирует значительный отрицательный коэффициент термического расширения ($\alpha = -8.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) при охлаждении между 200 и 2 К [6]. Сравнение данных, полученных при медленном охлаждении, и данных, полученных при нагревании закаленного образца, выявило гистерезис в параметре ячейки, свидетельствующий о том, что происходит фазовый переход с образованием упорядоченной структуры (как в ZrW_2O_8) при температуре около 280 К. Уточнение структуры методом Ритвельда показало, что в отличие от ZrW_2O_8 , $ZrWMoO_8$ никогда не достигает полностью упорядоченной структуры, поскольку даже при 2 К занятость кислородных позиций составляет всего 0.8 [6]. Дальнейшие эксперименты по изучению кинетики подвижности атомов кислорода, связанной с фазовым переходом, были проведены Алленом и Эвансом. Авторы использовали различные зависящие от времени и температуры рентгеновские дифракционные эксперименты. Для определения энергии активации процесса переориентации упорядоченных тетраэдров, которая оценивалась как $34 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ как по параметру ячейки, так и по частичному заполнению, использовалось уточнение по методу Ритвельда наборов данных, записанных в зависимости от времени в образце. Поскольку закаленный образец $ZrWMoO_8$ нагревали с фиксированной скоростью, то при температуре около 200 К наблюдается скачок в параметре ячейки (как показано на рисунке 7) [145].

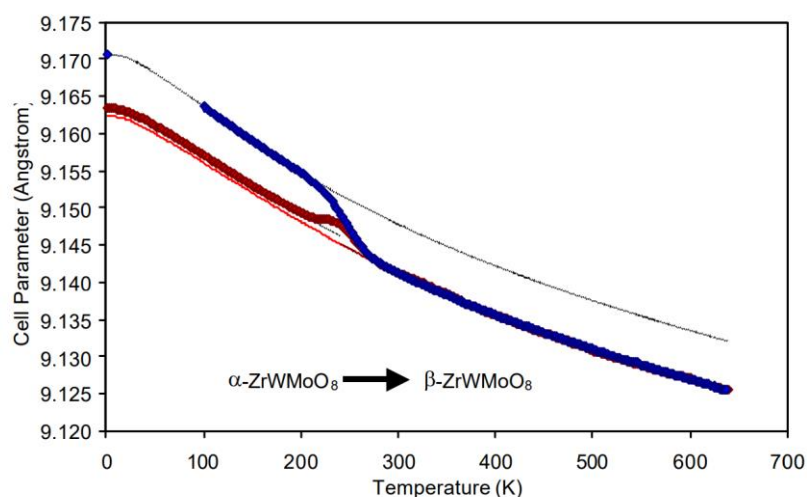


Рисунок 7. Изменение параметра ячейки кубического $ZrWMoO_8$ с температурой. Нагрев (красная линия) и охлаждение (синяя линия).

Это показывает, что тепловой энергии в этой точке достаточно, чтобы преобразовать неупорядоченную кислородную матрицу (которая была "заморожена" процессом закалки)

в термодинамически предпочтительную упорядоченную конфигурацию. В связи с выбранной скоростью нагрева образец не был обнаружен полностью упорядоченным. "Избыточное" содержание атомов кислорода в области скачка в сравнении с тем, которое наблюдается при медленном охлаждении, изучалось и при нагревании образца, что позволило получить дополнительную энергию активации, которая была оценена в 39 кДж·моль⁻¹.

Таблица 3. Кристаллографические данные о полиморфных модификациях $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$.

	Параметр решетки, Å	Пространственная группа	Ссылка
Ромб.– $ZrW_{0.2}Mo_{1.8}O_8$	$a = 5.86,$ $b = 7.33,$ $c = 9.13$	$Pmn2_1$	[131]
Ромб.– $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$	$a = 5.86,$ $b = 7.34,$ $c = 9.15$		
Ромб.– $ZrW_{0.6}Mo_{1.4}O_8$	$a = 5.86,$ $b = 7.25,$ $c = 9.12$		
Ромб.– $ZrW_{0.8}Mo_{1.2}O_8$	$a = 5.85,$ $b = 7.23,$ $c = 9.11$		
Ромб.– $ZrWMoO_8$	$a = 5.85,$ $b = 7.24,$ $c = 9.10$		
Ромб.– $ZrW_{1.2}Mo_{0.8}O_8$	$a = 5.85,$ $b = 7.23$ $c = 9.10$		
Ромб.– $ZrW_{1.4}Mo_{0.6}O_8$	$a = 5.85,$ $b = 7.22,$ $c = 9.10$		
Ромб.– $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$	$a = 5.85,$ $b = 7.21$ $c = 9.11$		
Триг.– $ZrW_{0.2}Mo_{1.8}O_8$.	$a = 5.824,$ $c = 6.051$		
Триг.– $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O$	$a = 5.833,$ $c = 6.075$		
Триг.– $ZrW_{0.6}Mo_{1.4}O_8$	$a = 5.825,$ $c = 6.040$		

Несмотря на то, что твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ активно изучались многими исследователями под воздействием температуры, работ, посвященных исследованию системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ под давлением, не так много. В связи с этим остается открытым вопрос по изучению данной системы под воздействием давления, что определяет актуальность диссертационного исследования.

1.2.3. Фазовые и структурные превращения AM_2O_8 ($A = Zr$; $M = W, Mo$) под воздействием температуры.

Термические свойства ZrW_2O_8 и прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

Исследование процессов, происходящих при нагревании порошков ZrW_2O_8 , $ZrMo_2O_8$ и твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ проводят с использованием термогравиметрического анализа (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и высокотемпературного рентгенофазового анализа [119,151]. На рисунке 8 представлены данные ДСК и ТГ порошка $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученного гидротермальным методом, предложенным в [119].

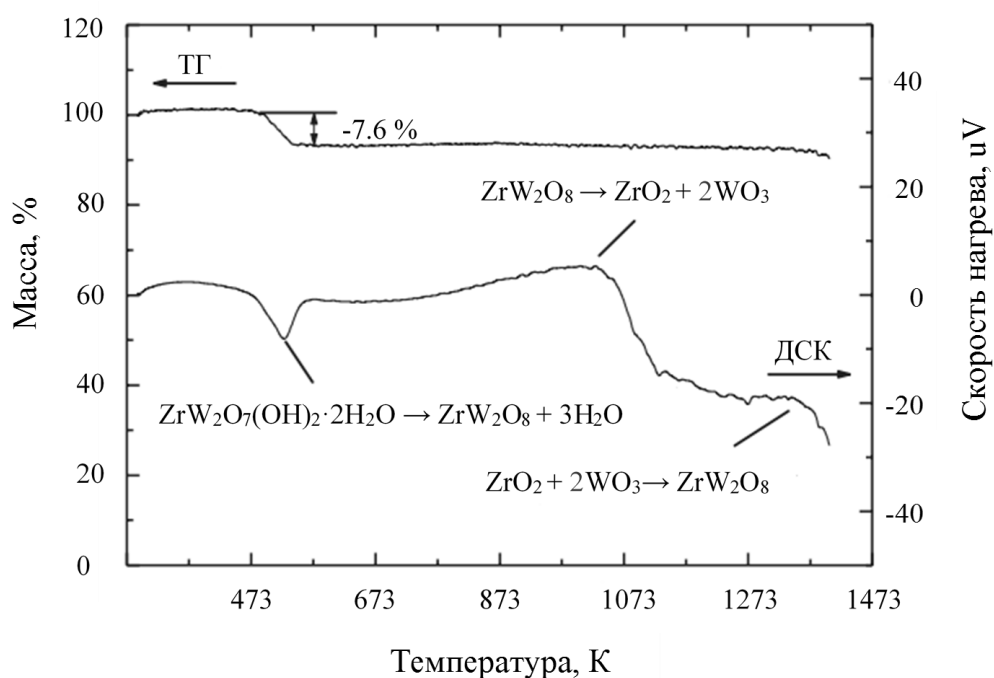


Рисунок 8. Кривые ТГ и ДСК анализов прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученного гидротермальным методом (нагрев образца осуществлялся при температуре от 293 до 1403 К; скорость нагрева 10 К/мин в атмосфере воздуха).

Оказалось, что формирование вольфрамата циркония протекает посредством разложения соединения-прекурсора, поэтому первый эндотермический пик в интервале температур от 473 до 565 К авторы связывают с дегидратацией прекурсора, которая сопровождается выходом гидроксильной группы из структуры и образованием кубического ZrW_2O_8 . Экзотермический пик в температурном диапазоне 1040-1075 К, авторы связывают с разложением вольфрамата циркония на оксид циркония и оксид вольфрама. Аналогичные данные, свидетельствующие о разложении вольфрамата циркония на составляющие оксиды получены рядом других авторов и описаны в работах [3,16,67]. Эндотермический пик при 1357 К, связан с повторным синтезом вольфрамата циркония, что хорошо согласуется с фазовой диаграммой ZrO_2-WO_3 [111]. В соответствии

с фазовой диаграммой вольфрамат циркония является единственным стабильным соединением оксида циркония и оксида вольфрама, которое формируется выше 1378 К.

Для изучения структурно–фазовых превращений, происходящих при нагревании, были проведены рентгеновские *in situ* исследования ZrW_2O_8 , полученного с использованием гидротермального метода [119,122]. На рисунке 9 представлены рентгенограммы порошка ZrW_2O_8 , полученные при различных температурах от 293 до 973 К [122].

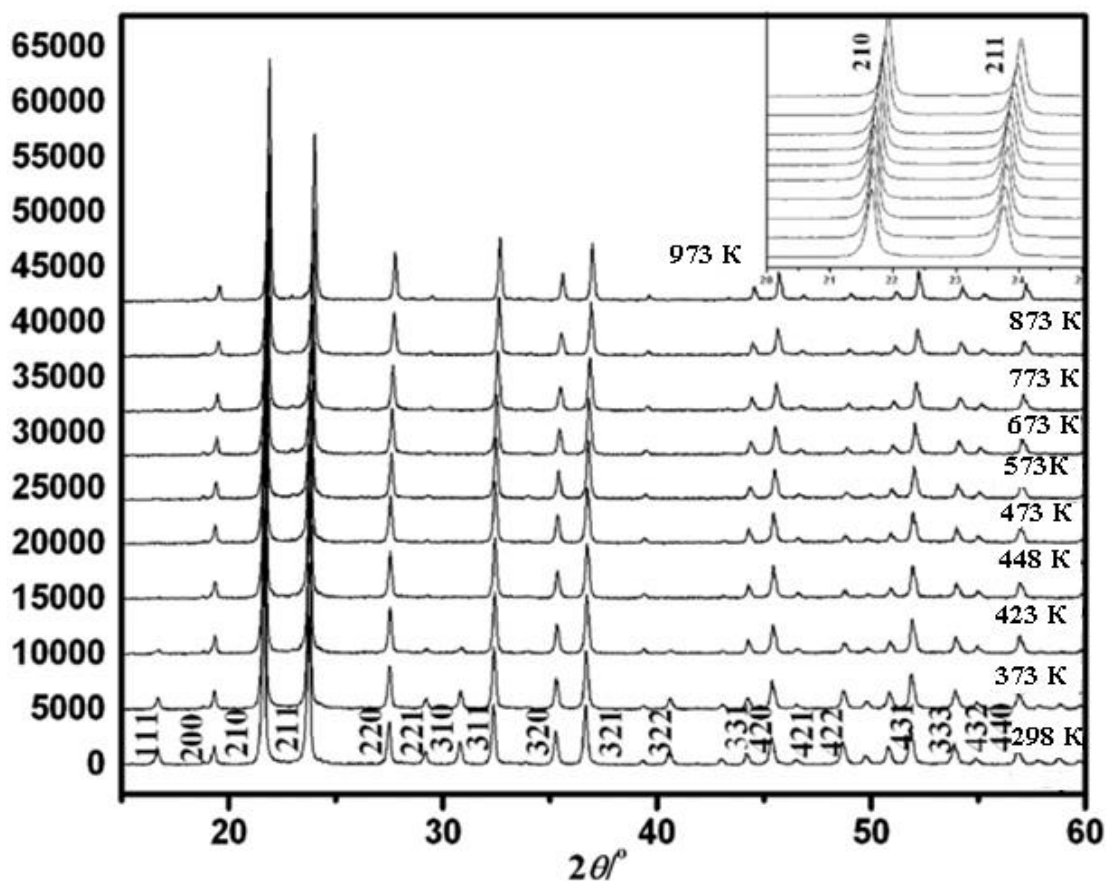


Рисунок 9. Данные рентгенографического исследования *in situ* порошка ZrW_2O_8

Видно, что несколько дифракционных пиков, таких как (111), (310), (322) и (331), которые существуют при низкой температуре – исчезают, а дифракционный пик (221) становится более слабым. Подобное явление авторы связывают с фазовым переходом α - $ZrW_2O_8 \rightarrow \beta$ - ZrW_2O_8 . Низкотемпературная α -фаза ($P2_13$) переходит в высокотемпературную кубическую β -фазу ($Pa\bar{3}$) по типу фазового перехода «порядок–беспорядок». Аналогичные данные были получены в работах [3,67,152].

Схема превращений для ZrW_2O_8 под воздействием температуры и давления представлена на рисунке 10.

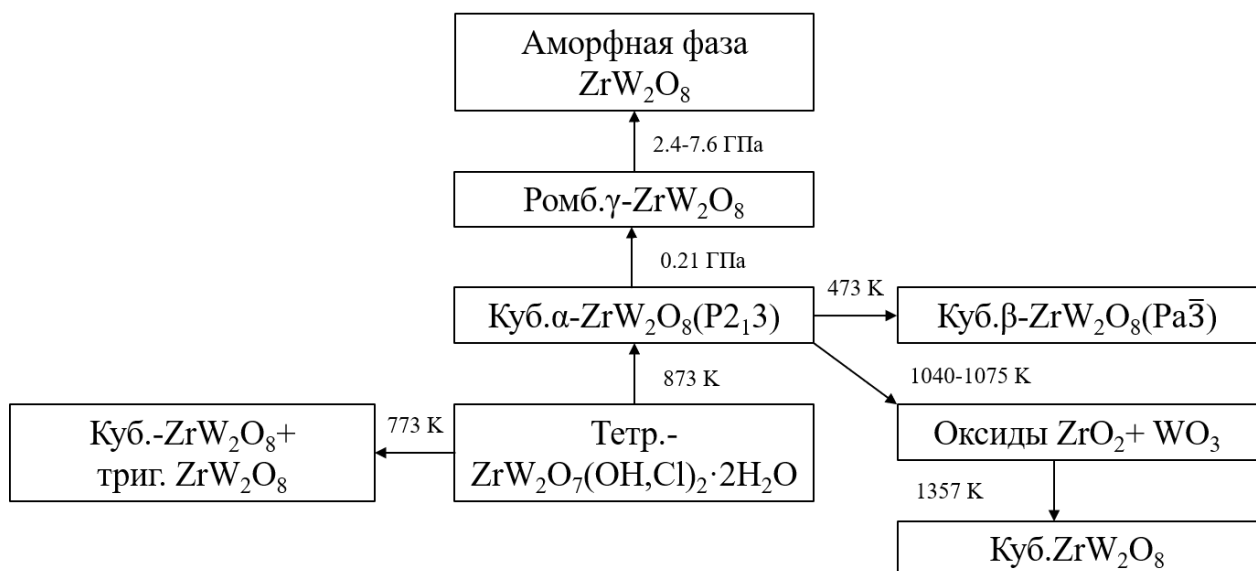


Рисунок 10. Схема превращений для ZrW_2O_8 под воздействием температуры и давления

Термические свойства $ZrMo_2O_8$ и прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

Характерные процессы при нагревании $ZrMo_2O_8$ описаны в работе [153]. Кривая ТГ показывает потерю массы вследствие дегидратации прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ при температурах от 373 до 473 К меньше 10 %. Потеря массы образца происходит так же при более высокой температуре от 1123 до 1303 К. Данный процесс связывают с испарением MoO_3 . Кривая ДСК показывает ожидаемые эндотермические пики, которые соответствуют потере массы образца, а два экзотермических пика могут быть отнесены к кристаллизации кубической и тригональной модификации $ZrMo_2O_8$, соответственно. Температуры кристаллизации кубической фазы 753-773 К, для тригональной фазы 783-873 К. Интересным фактом является зависимость температуры кристаллизации кубической модификации $ZrMo_2O_8$ от соотношения Zr: Mo в исходных растворах, которые были использованы для синтеза $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ методом химического осаждения из растворов.

Наименьшая температура кристаллизации кубической фазы (683–738 К) наблюдалась для образцов с отношением Zr: Mo равным 1:2. С увеличением содержания циркониевой составляющей в образцах, температура кристаллизации кубического $ZrMo_2O_8$ увеличивалась до интервала 733–763 К. Такие образцы соответственно имели более высокую температуру фазового перехода кубический $ZrMo_2O_8 \rightarrow$ тригональный (α) $ZrMo_2O_8$ [153].

Кора Линд и соавторы [153] сообщают, что формирование кубической модификации $ZrMo_2O_8$ при нагревании предшественника $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ до температуры 773 К обязательно происходит через ЛТ-модификацию. На рисунке 11 представлены данные in-situ XRD порошка

прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученного при смешении растворов, содержащих соответствующие металлы с соотношением 1:2.

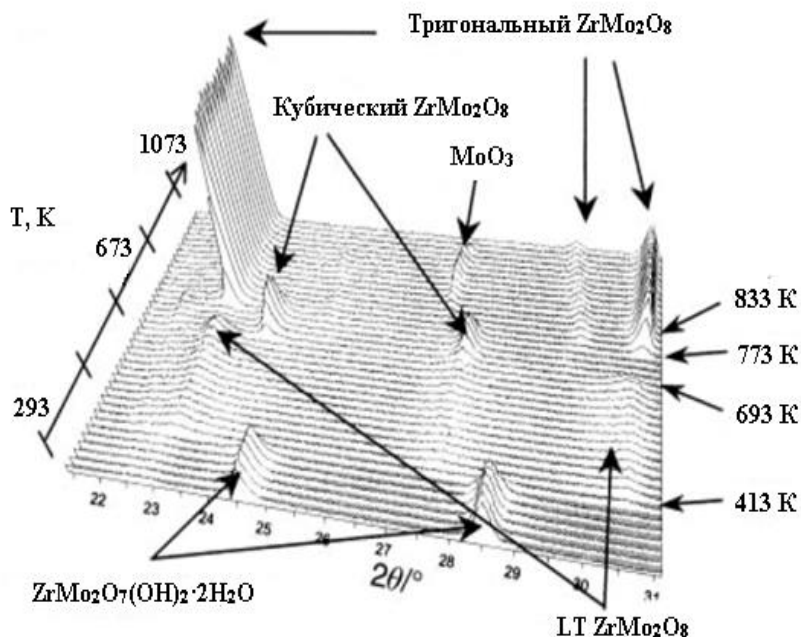


Рисунок 11. Данные *in situ* рентгенофазового исследования порошка $ZrMo_2O_8$

В более поздних работах [98] было установлено, что LT- $ZrMo_2O_8$ является орторомбической модификацией.

Схема превращений для $ZrMo_2O_8$ под воздействием температуры и давления представлена на рисунке 12.

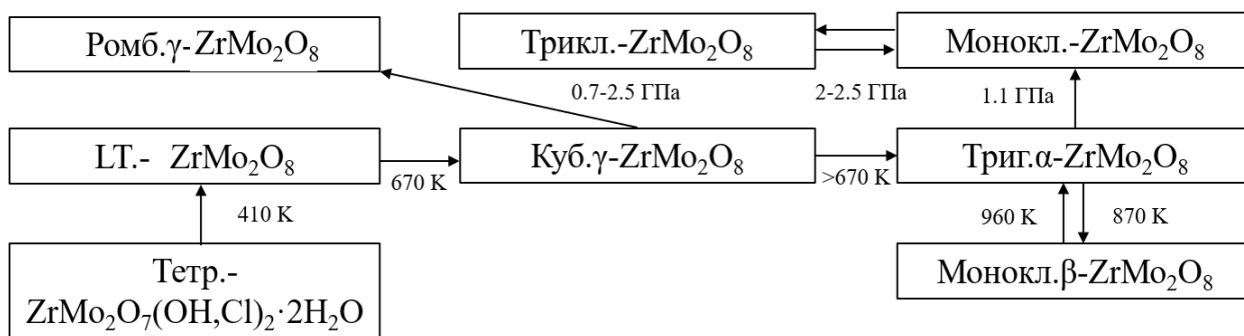


Рисунок 12. Схема превращений для $ZrMo_2O_8$ под воздействием температуры и давления

Термические свойства $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) и соответствующих прекурсоров

Для выявления температурных областей стабильности кубических твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) прекурсоры $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) различных составов также подвергались термической обработке [130,131]. На рисунке 13 (a,b) представлены типичные ДСК кривые,

полученные в интервале температур 303-1073 К для Mo-обогащенных $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и W-обогащенных $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ прекурсоров соответственно [131].

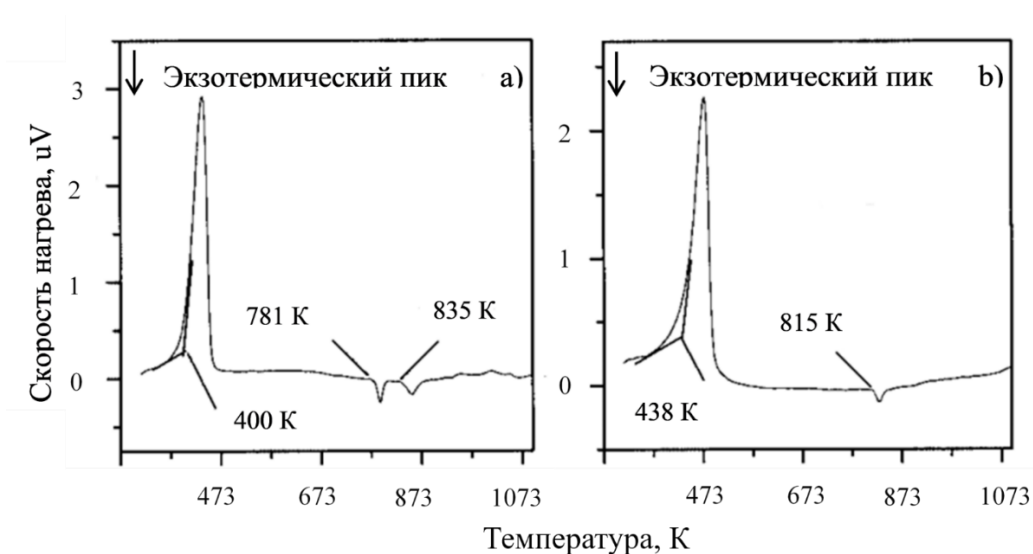


Рисунок 13. Кривые ДСК а) $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ б) $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ (нагрев образцов осуществлялся при температуре от 303 до 1073 К; скорость нагрева 10 К/мин в атмосфере аргона)

Единственный эндотермический пик, который регистрируется на каждой из этих кривых (при 400 и 438 К соответственно), маркирует образование безводных орторомбических фаз, следующих за дегидратацией в обоих случаях. Кривая ДСК Mo-обогащенного твердого раствора $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ показывает два экзотермических пика, расположенных при 781 и 835 К. Наличие пиков связывают с образованием кубической и тригональной фазы, соответственно. Для W-обогащенного твердого раствора $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ наблюдается один экзотермический пик при 815 К, связанный с образованием кубической фазы. Увеличение доли вольфрама приводит к постепенному сдвигу эндотермического пика в область более высоких температур. Аналогичным образом, увеличение содержания W определяет смещение первого экзотермического пика с 781 до 815 К. Второй экзотермический пик для W-обогащенных $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ исчезает при более высоких температурах. Это явление авторы объясняют большей температурой разложения твердых растворов в сравнении с порошком ZrW_2O_8 (1050 К) [140].

На рисунке 14 (а, б) приводятся данные [131] высокотемпературных рентгеновских исследований, проведенных для образцов $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Исходные прекурсоры имеют тетрагональную структуру. Орторомбическая фаза $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$ стабильна в температурном интервале 393-781 К, а при 781 К претерпевает фазовый переход в кубическую модификацию $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_8$, которая сосуществует совместно с кинетически устойчивой

тригональной фазой. При температурах выше 1073 К кинетически устойчивой является единственная тригональная фаза, что хорошо согласуется с работами других авторов [144].

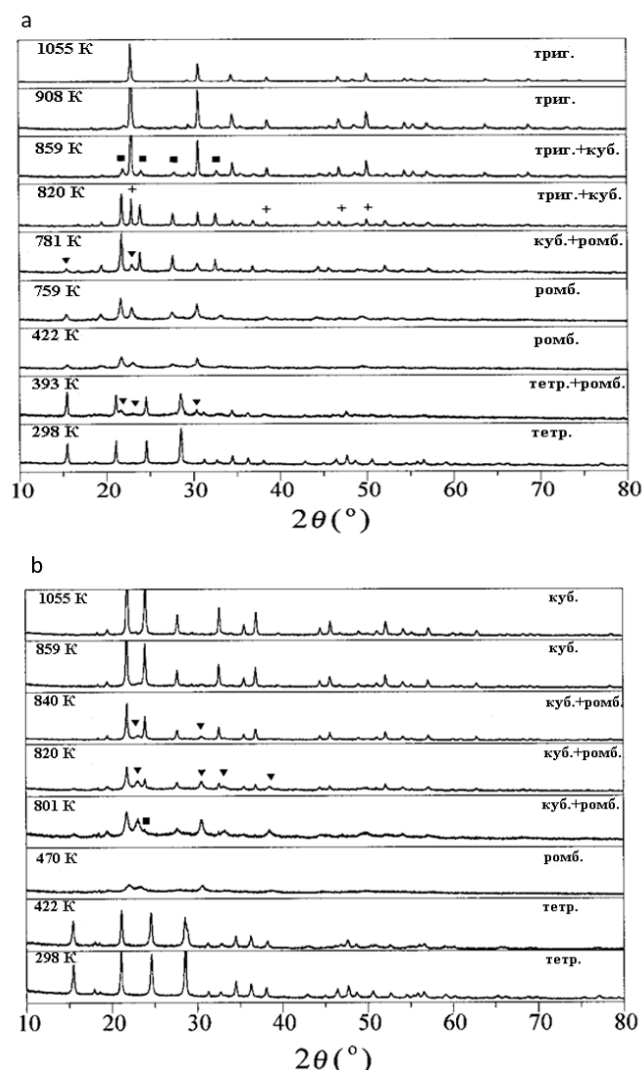


Рисунок 14. Данные *in situ* XRD исследования порошка $ZrW_{0.4}Mo_{1.6}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, b) $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

В работе [130] установлено, что при повышении температуры конечный продукт $x \leq 0.5$ будет разрушаться до MoO_3 , WO_3 и ZrO_2 , а для составов с $x > 0.5$ кубическая фаза будет переходить в тригональную фазу. В [131] отмечено, что появление тригональной фазы происходит при относительно низких температурах 861 К ($x = 0.73$) и 889 К ($x = 0.53$).

Для W-обогащенного твердого раствора тетрагональная фаза $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ существует до 422 К. В температурном диапазоне от 470 до 801 К на рентгенограмме индицируются только пики, принадлежащие орторомбической фазе $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$. Фазовый переход в чистую кубическую модификацию $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ происходит при температуре 859 К. Структура идентична кубической структуре упорядоченного α - ZrW_2O_8 . Далее при повышении температуры до 1055 К авторы

зафиксировали переход в высокотемпературную кубическую модификацию разупорядоченного β - ZrW_2O_8 . [131]. Таким образом, было отмечено, что температура фазового перехода увеличивается с увеличением содержания W-составляющей. Данное явление авторы объясняют большей прочностью связи W – O в сравнении со связью Mo – O [154]. Разница в механизмах фазового перехода для W-обогащенных и Mo-обогащенных твердых растворов может быть интерпретирована с точки зрения формирования тригональной фазы. Кубическая фаза ZrW_2O_8 является метастабильной в широком диапазоне температур ниже 1050 К, в то время как кубическая фаза $ZrMo_2O_8$ динамически устойчива лишь в узком интервале температур от 753 К до 793 К. Выше этих температур кристаллизуется тригональная фаза $ZrMo_2O_8$.

Таким образом, можно было бы ожидать, что устойчивость кубических фаз твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) при высокой температуре будет больше для W-обогащенных твердых растворов вследствие предотвращения образования тригональной фазы. Этот факт позволяет предвидеть расширение области применения данных соединений в качестве материалов с аномальным коэффициентом термического расширения в более широком температурном диапазоне стабильности.

Схема превращений для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ под воздействием температуры представлена на рисунке 15.

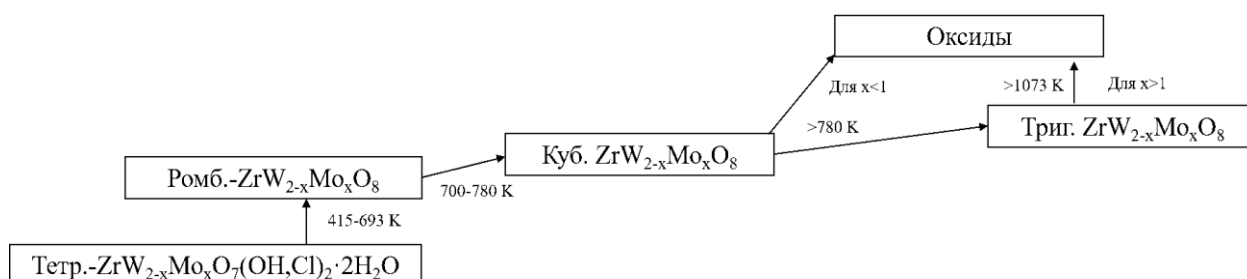


Рисунок 15. Схема превращений для $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ под воздействием температуры.

1.2.4. Композитные материалы на основе AM_2O_8 ($A = Zr; M = W, Mo$)

В основном все исследования композитных материалов с наполнителем обладающим ОТР, основаны на использовании ZrW_2O_8 . Известно, что существует 4 основных группы композитов, полученных с добавлением вольфрамата циркония: полимер– ZrW_2O_8 [7,155-158], металл – ZrW_2O_8 [8,159–162], керамика – ZrW_2O_8 [9,163,164], ZrW_2O_8 – цемент [165]. Большая часть работ по металлсодержащим композитам сосредоточена на композитах с медью [146,147,166–169]. Медь используется в качестве теплоотвода в микроэлектронике, и медные композиты, соответствующие коэффициенту расширения кремния ($4 \times 10^{-6} K^{-1}$) или Al_2O_3 ($7 \times 10^{-6} K^{-1}$), могут

найти широкое применение [146]. Однако во всех случаях при термоциклировании наблюдалось образование значительных количеств орторомбического ZrW_2O_8 . Установлено, что медная матрица оказывает на частицы наполнителя давление ~ 0.45 ГПа [166,168], что достаточно для индуцирования фазового перехода из кубической в орторомбическую фазу. Значение общего коэффициента теплового расширения для системы $ZrO_2 - ZrW_2O_8$ было тем меньше, чем выше объемная доля вольфрамата циркония в исходной шихте. Керамический композиционный материал, полученный в соотношении 66 масс. % ZrO_2 к 34 масс. % ZrW_2O_8 , имел нулевой общий коэффициент теплового расширения [170]. ZrW_2O_8 был включен в несколько полимерных систем, включая фенольные смолы [155], эпоксидные смолы [156] и полиимиды [157,158]. В отличие от оксидной керамики, ZrW_2O_8 не очень хорошо совместим с большинством полимерных систем, и модификация поверхности частиц наполнителя необходима для достижения хорошего взаимодействия с матрицей [156–158]. Значительное уменьшение расширения наблюдалось во всех случаях, начиная от 30%-ного уменьшения КТР для фенольных смол с добавлением 52 об. % ZrW_2O_8 и полиимидов с добавлением 22 об. % ZrW_2O_8 до 60 %-го уменьшения КТР для эпоксидных композитов с 40 об. % ZrW_2O_8 в качестве наполнителя.

Таким образом варьирование объемной доли ZrW_2O_8 в исходной шихте приведет к формированию отрицательного, положительного и близкого к нулю общего КТР композита. Использование материалов с контролируемым коэффициентом теплового расширения позволит решать ряд инженерных задач. Кроме того, введение дисперсных частиц ZrW_2O_8 , обладающих отрицательным коэффициентом теплового расширения, приведет к возникновению внутренних сжимающих напряжений за счет разницы коэффициентов теплового расширения исходных компонентов. Полученные поля внутренних напряжений будут препятствовать распространению трещин, что способствует упрочнению материала. На сегодняшний день в литературе практически не встречается исследований, посвящённых изучению реализации описанного механизма. Таким образом, необходимо изучить влияние теплофизических свойств вольфрамата циркония на механические свойства материала.

С большей вероятностью подтвердить предложенный механизм упрочнения, а так же влияние добавки ZrW_2O_8 на КТР материала, возможно осуществить на примере керамики $ZrO_2 + 20\% Al_2O_3$. Циркониевая керамика является одним из наиболее перспективных материалов конструкционного и инструментального назначения и применяется в машиностроении, авиационной и космической технике. Керамическим материалам свойственны исключительное разнообразие свойств, доступность сырья, низкая энергоёмкость технологий, экологичность производства и др. Керамика не имеет конкурентов в условиях длительных высокотемпературных воздействий [171].

Подытоживая литературный обзор, можно сформулировать некоторые заключения. Материалы с отрицательным тепловым расширением как специализированная область химии твердого тела, возникла около 60 лет назад и прошла определенный путь развития. Новые материалы, принадлежащие к ранее идентифицированным семействам соединений, новые семейства материалов и новые представления о механизмах пополняют научную литературу каждый год. Среди всего многообразия материалов с ОТР можно выделить AM_2O_8 ($A = Zr, M = W, Mo$), как материалы с наибольшим изотропным ОТР. Можно сделать вывод, что предпочтительными для синтеза данных материалов являются методы «мягкой» химии, так как позволяют получать порошки при относительно низких температурах по сравнению с твердофазной реакцией между оксидами $Zr(IV)$, $W(VI)$ и $Mo(VI)$. Среди химических методов стоит выделить термолиз прекурсора, полученного гидротермальным синтезом, обеспечивающий уменьшение агломерации порошков, присущих золь-гель методу, уменьшение времени старения порошка (для химического осаждения и золь-геля оно составляет несколько недель) и получение наноразмерных порошков. На сегодняшний день есть ряд работ, посвященных гидротермальному синтезу соответствующих прекурсоров с целью получения конечных порошков продуктов ZrW_2O_8 , $ZrMo_2O_8$ и твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), однако детальные исследования, как химических превращений, так и фазовых переходов не проводились. Так же для твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ получены не все составы. Изучение их термических свойств, а также структурно фазовых превращений проведено не в полном объеме. Исследование таких материалов является актуальной задачей современного материаловедения, поскольку им предсказывают аномальные значения ОТР.

Фазовые переходы материалов AM_2O_8 ($A = Zr; M = W, Mo$) под воздействием высокого давления изучены недостаточно. Таким образом остается актуальным исследование поведения системы под воздействием давления для составления наиболее актуальных рекомендаций по созданию совершенных конструкций, работающих в экстремальных условиях. Например, в распределительных узлах нефтегазовых магистральных трубопроводов высокого давления (свыше 10 МПа) для увеличения эксплуатационного срока запорных арматур. Независимо от 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. Ожидается, что исследование внесет свой вклад в области конструирования материалов и послужит первым исследованием фаз высокого давления смешанных оксидных твердых растворов. Данные исследования имеют важное значение для создания композиционных материалов с контролируемым термическим расширением на основе материалов с ОТР. Требуемое значение коэффициента термического расширения будет задаваться путем варьирования объемной доли

материала с определенным ОТР. Такие композиты могут быть использованы в оптико-механической, электронной и инженерной промышленности, литейном производстве и медицине. Первоначально предсказанное широкое использование материалов с ОТР в качестве наполнителей в различных композитах с контролируемым КТР еще не было достигнуто, но были получены некоторые многообещающие предварительные результаты по системам $ZrW_2O_8 - ZrO_2$ и $ZrW_2O_8 -$ полимер. Однако для этого необходимо уделить более детальное внимание проблемам, связанным с равномерным распределением с ОТР в полимерных композиционных пленок в процессе их формирования, а также с необходимостью введения небольшого количества частиц с ОТР для предотвращения повышения пористости керамических композитов, что, как известно, негативно влияет на механические характеристики материала. Наиболее полное представление поведения семейства AM_2O_8 ($A = Zr$; $M = W, Mo$) под воздействием температуры и давления даст вектор развития для композиционных материалов нового поколения с программируемыми свойствами, основными требованиями к которым станут эффективная работоспособность в экстремальных температурных условиях и высокая конструкционная прочность.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) гидротермальным методом

Исходными компонентами для получения ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) выступали: вольфрамат натрия $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ («ч.»), молибдат натрия Na_2MoO_4 , оксид-дихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ («х.ч») и HCl («х.ч», 2.7 моль/л). В таблице 4 приведены данные о количестве исходных реагентов для получения выбранной доли $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0$ [173].

Таблица 4. Данные об исходных реагентах для получения $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)

x	$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (г)	$Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (г)	Na_2MoO_4 (г)
0	1.035	2.06	0
0.2	1.035	1.854	0.124
0.4	1.035	1.648	0.247
0.6	1.035	1.442	0.371
0.8	1.035	1.236	0.494
1	1.035	1.03	0.618
1.2	1.035	0.824	0.741
1.4	1.035	0.618	0.865
1.6	1.035	0.412	0.988
1.8	1.035	0.206	1.112
2.0	1.035	0	1.235

Каждую навеску $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$, Na_2MoO_4 и $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ в необходимом стехиометрическом соотношении растворяли в 5 мл H_2O (дист.), полученные растворы смешивали и добавляли 15 мл раствора 8М соляной кислоты и снова перемешивали. В итоге объем полученной суспензии составил 30 мл. Гидротермальная реакция осуществлялась в стальном автоклаве (объемом 70 мл) с тефлоновым вкладышем при температуре 450 К в течение 48 часов. Полученный продукт несколько раз промывали дистиллированной водой, осуществляли фильтрацию и сушили в сушильном шкафу при температуре 380 К в течение 24 часов. Условия протекания гидротермальной реакции – температура, кислотность и время выдержки, были хорошо изучены и отработаны автором ранее при получении $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ [173]. В результате было получено 11 образцов. Цвет порошков $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) изменяется от белого до слегка светло-голубого в зависимости от значения «х». Действительно стоит понимать, что полученные соединения содержат определенное количество хлорид иона и должны быть описаны химической

формулой $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Однако задачи определения содержания хлор иона не стояло, поскольку на ход термоллиза и образования целевого вещества данный ион не влияет. В связи с этим, в дальнейшем будет использована химическая формула $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$).

2.2. Синтез $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) термическим разложением прекурсора.

Набор прекурсоров, полученных гидротермальным методом подвергали термодеструкции в диапазоне температур 713–858 К. Образцы выдерживали в муфельном печном шкафу в течение 1 часа. После выдержки образцы охлаждались на воздухе и подвергались рентгенофазовому анализу для подтверждения состава.

2.3. Получение композитов $ZrO_2(3\%Y_2O_3) + 20\%Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ (25 мас. %).

Для получения композиционного материала $(ZrO_2 - 20\% Al_2O_3) - ZrW_2O_8$ в качестве исходных материалов были выбраны:

Порошок оксида циркония ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % оксида иттрия (для предотвращения полиморфных превращений) с добавлением 20 об % Al_2O_3 (марки TOSOH – ZIRCONIA TZ–3Y20A № ZA22982P). Порошок ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 был представлен сферическими частицами, средний размер которых составил 80 мкм (рис.16 а).

Порошок вольфрамата циркония был получен термическим разложением прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, полученного гидротермальным синтезом. Для получения вольфрамата циркония порошок прекурсора нагревали при 843 К в течение 1 часа. Форма частиц ZrW_2O_8 была представлена агломератами нерегулярной формы и стержневидными частицами (рис.16 б), средний поперечный размер которых составлял 0.20 мкм, средний продольный не превышал 8 мкм.

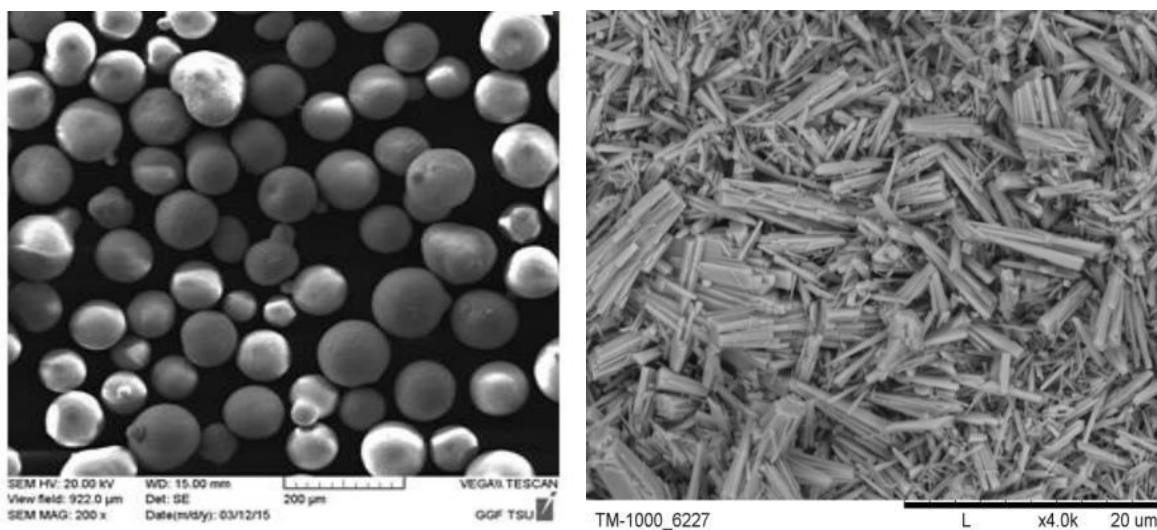


Рисунок 16. СЭМ изображения частиц а) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ б) ZrW_2O_8

Количество порошка вольфрамата циркония в смеси составило 25 мас.%. Исходные порошки перемешивались в планетарной мельнице в течение 1, 5 и 10 минут для равномерного распределения вольфрамата циркония в смеси. Перемешивание проводилось в барабанах с использованием керамических мельящих тел. Керамические композиционные материалы ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% $Al_2O_3 - ZrW_2O_8$ с содержанием добавки 25 мас. % получали методом горячего прессования.

Как известно, технологические параметры в значительной мере влияют на структуру и свойства изделий. Для разработки технологии получения керамики методом горячего прессования варьировали значения температуры спекания и времени выдержки. Прессование осуществлялось в графитовой пресс-форме в температурном интервале от 1273 до 1473 К с шагом в 373 К. Время выдержки составило 5, 10 и 20 минут в защитной среде аргона. Закалка до комнатной температуры проводилась в течение 10 минут.

3. Физические методы исследования

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

Рентгенофазовый анализ.

Получение рентгенограмм для последующего 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. Рентгенофазовые исследования осуществляли на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН–RM4 с фильтрованным $CuK\alpha$ излучением (графитовый монохроматор) при комнатной температуре. Съемка производилась по точкам с шагом 0.01° и экспозицией 1 с. в угловом диапазоне $2\theta = 5-60$ градусов. Экспериментальные данные были обработаны методом Ле Бейла.

Энергодисперсионный анализ.

Для уточнения состава полученных гидротермальным методом порошков $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) был проведен энергодисперсионный рентгеноспектральный анализ с использованием настольного сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM3030 и системы микроанализа Quantax70, которая позволяет проводить элементный анализ по линии и рентгеновское картирование, а также химические качественный и количественный анализы. Образцы наносились на двухстороннюю проводящую клейкую углеродную пленку. Анализ осуществлялся в вакууме для минимизации взаимодействия электронов с молекулами воздуха.

Термический анализ.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ) были проведены для выявления тепловых эффектов, происходящих при нагревании прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$). Сбор данных проводился на приборе синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter. Измерения осуществлялись в кислород-аргоновой смеси (20 % O_2), которая необходима для удаления газообразных продуктов химических реакций. Скорость нагрева была постоянной и составила 10 К/мин. Интервал изменения температур составил от 293 до 1073 К. Для проведения эксперимента были использованы платиновые тигли. Обработка полученных данных осуществлялась при помощи программного обеспечения Microcal(TM).

Высокотемпературные in situ рентгенофазовые исследования.

Для образцов состава $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 0, x = 2$) рентгенофазовые исследования проводились на рентгеновском дифрактометре D8 Advance немецкой фирмы Bruker. Дифрактограммы получены с использованием $CuK\alpha$ -излучения с длиной волны $\lambda = 0.15418$ нм. Для регистрации обзорного спектра в широком угловом диапазоне (от 15 до 60° по шкале 2 θ) проводилась съёмка с шагом 0.05° и накоплением 1с. в точке. Рентгенограммы в режиме *in situ* получены в камере Anton Paar XRK900 (Австрия) в токе реакционного газа (гелий), который подавался со скоростью 70 мл/мин. Перед началом нагрева газ пропускался через кювету с образцом, скорость нагрева составляла 12 К/мин. Рентгенограмма записывалась сразу после достижения в камере заданной температуры. Охлаждались все образцы также в потоке реакционного газа. Данные обработаны методом Ле Бейла.

Эксперименты 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 [171]. Длина волны составляла 1.516 Å. Регистрация дифрактограмм осуществлялась однокоординатным детектором ОД-3М, разработанным в ИЯФ СО РАН [172]. Время экспозиции одного кадра - 1 мин. Нагрев образцов производился на воздухе до 1123 К со скоростью нагрева 10 К/мин. Температурный режим контролировался с помощью контроллера «Термодат». Данные обработаны методом Ле Бейла

3.2. Методы исследования $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$).

Определение коэффициентов термического расширения.

Коэффициенты термического расширения были рассчитаны для кубических фаз $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) в температурном интервале от 823 до 973 К. Оценка КТР для кубических модификаций $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) была основана на установлении зависимости изменения параметров элементарной ячейки от температуры. Параметры элементарной ячейки фазы были получены методом Ритвельда с помощью программы Topas Academic V.6.

Угловая дисперсионная дифракция рентгеновских лучей с одновременной компрессией образцов.

Эксперименты по дифракции рентгеновских лучей под высоким давлением проводились на линии луча ID15B Европейского центра синхротронного излучения (ESRF), которая обеспечивала давление до 10 ГПа при сжатии с последующей декомпрессией до 0.2 ГПа с использованием монокроматического рентгеновского излучения ($\lambda = 0.411189 \text{ \AA}$). Для детектирования рентгеновских лучей был использован плоскопанельный детектор Mar555. Мембранно-контролируемые алмазные наковальни с размерами кювет 600 мкм использовали для создания давления. В качестве материала прокладки использовалась нержавеющая сталь, а в качестве среды, передающей давление, использовалась смесь метанол:этанол (4:1). Рубиновые сферы загружали в качестве калибратора давления, и давление измеряли, используя метод рубиновой люминесценции. Артефакты из первичных данных были удалены с использованием программного обеспечения Dioplas, а полученные интегрированные рентгенограммы были проанализированы с использованием программного обеспечения Topas Academic V.6.

3.3. Методы исследования композитов 55% ZrO₂ (3% Y₂O₃) + 20% Al₂O₃ + 25% ZrW₂O₈

Оптическая и сканирующая микроскопия.

Исследование формы, размеров частиц и микроструктуры полученных композитов осуществлялось на оптическом микроскопе AXIOVERT 200MAT, растровом электронном микроскопе LEO EVO 50 и просвечивающем электронном микроскопе JEM JEOL-2100.

Рентгенофазовый анализ.

Определение фазового состава, структурных параметров материала осуществлялось на дифрактометре типа ДРОН с CuK-излучением в диапазоне углов 2θ от 20 до 80° с шагом 0.05° и временем выдержки 5 с. Расшифровка рентгенограмм проводилась сверкой с картотеккой ASTM.

Механические испытания.

Измерение микротвердости композиционных материалов 55% ZrO₂ (3% Y₂O₃) + 20% Al₂O₃ – 25% ZrW₂O₈ проводилась на микротвердомере AFFRI с нагрузкой на индентор 500 г. Твердость по Виккерсу полученных образцов композитов определяли, как отношение величины нагрузки к площади поверхности отпечатка по формуле:

$$HV = 1.854 \times P / d^2 \quad (4)$$

где P — величина нагрузки в кг; d — среднее арифметическое длины обеих диагоналей отпечатка в миллиметрах после снятия нагрузки.

Дилатометрия.

Дилатометрические испытания проводились на механическом кварцевом дилатометре. Цель исследования заключается в определении относительного удлинения образца с ростом температуры. Значение коэффициента термического расширения определялся графическим способом из зависимости относительного удлинения образцов ($\Delta L/L_0$) от температуры. Полученные зависимости « $\Delta L/L_0 - T$ » аппроксимировались линейными функциями с коэффициентом корреляции близким к 1. Тангенс угла наклона аппроксимирующей линии к оси абсцисс соответствовал коэффициенту a в уравнении прямой $y = ax + b$, определяющий величину коэффициента термического расширения. Из уравнения аппроксимирующей прямой определялся тангенс угла наклона, соответствующий коэффициенту $K = dL/dT$. Коэффициент теплового расширения определялся из уравнения: $\alpha = K/L_0$.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

В связи с близкими кристаллографическими параметрами между чистыми $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ и $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ предполагается существование полного ряда твердых растворов с малым отклонением от Закона Ретгерса. Непрерывный ряд твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) были получены гидротермальным способом (см. п.2.1). 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 (рисунок 17). Полученные порошки были исследованы рентгенофазовым и энергодисперсионными анализами [173].

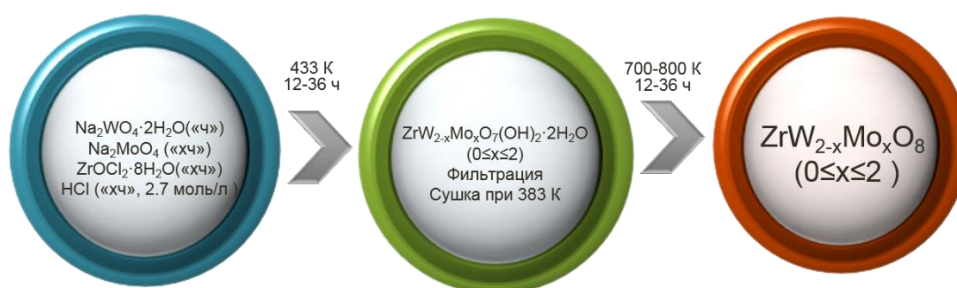


Рисунок 17. Схема получения непрерывного ряда прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) гидротермальным методом

На рисунке 18 приведена типичная рентгенограмма прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x=0.2$), полученного в условиях гидротермального синтеза. Видно, что на рентгенограмме фиксируются пики, соответствующие кристаллической фазе $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Пиков, которые соответствовали бы примесным фазам, не было обнаружено.

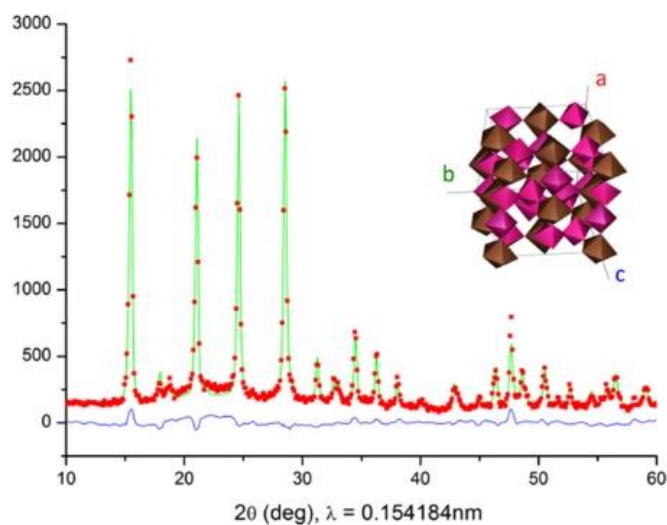


Рисунок 18. Рентгенограмма прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 0.2$)

Определение содержания молибдена (Mo) и вольфрама (W) в $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ с использованием правила Ретгерса является нетривиальной задачей, поскольку требует высокоточного определения параметров элементарной ячейки в случае $ZrW_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ ($I4_1cd$, $a = 11.445 \text{ \AA}$, $c = 12.485 \text{ \AA}$, PDF № 88–112) и $ZrMo_2O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$ ($I4_1cd$, $a = 11.45 \text{ \AA}$, $c = 12.49 \text{ \AA}$, PDF № 27–994), у которых параметры элементарной ячейки схожи. Таким образом, проведенный нами рентгенофазовый анализ $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$), как мы и предполагали, не позволил нам определить состав образующихся твердых растворов (таблица 5). В связи с этим состав был определен с использованием энергодисперсионного анализа. Для каждого образца прекурсора получен энергетический спектр рентгеновского излучения и проведено рентгеновское картирование (рис.19), а также определено атомное содержание молибдена (Mo) и вольфрама (W). Результаты ЭДА приведены в таблице 5, а также представлены в приложении 1. Состав определен для 11 образцов с ошибкой измерения 2 %.

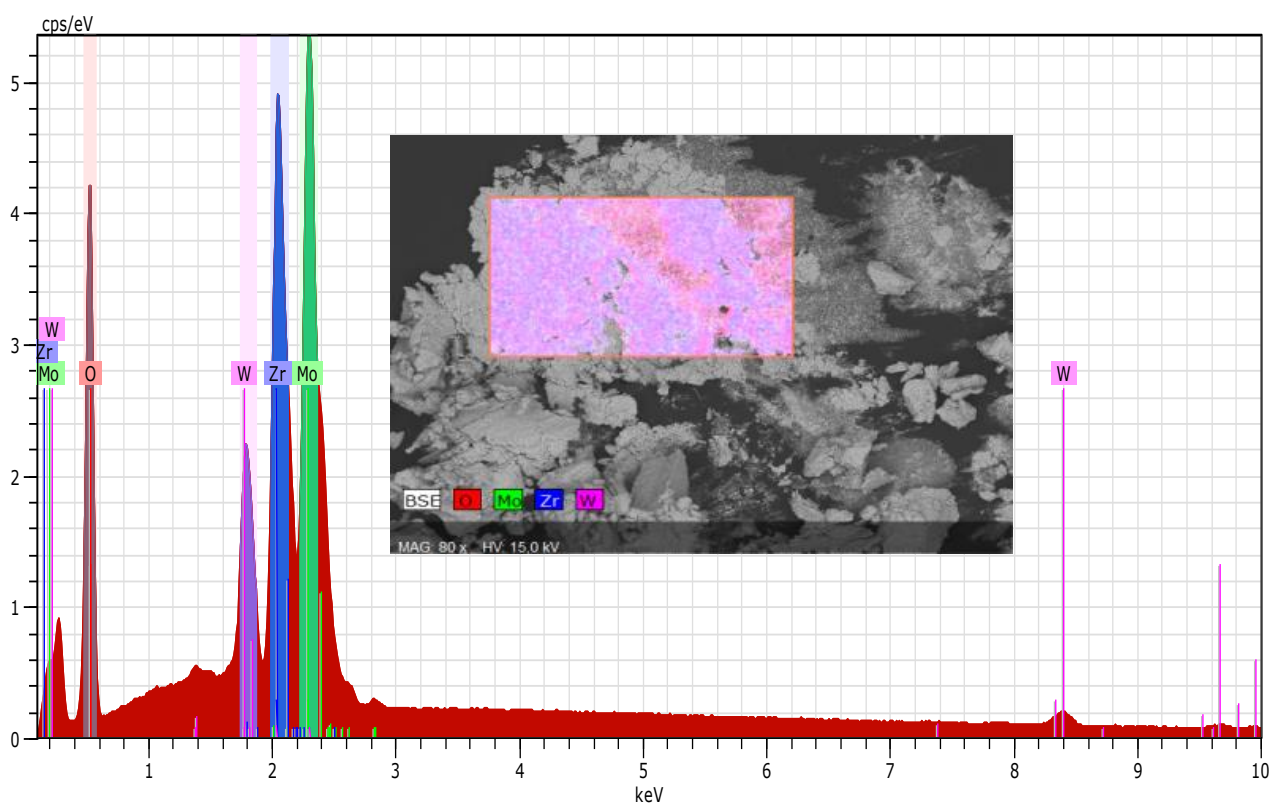


Рисунок 19. ЭДА прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 1.4$)

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.

Таблица 5. Результаты ЭДА прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и рассчитанные из дифрактограмм параметры ячеек (пространственная группа $I4_1cd$).

x , теоритическое	x , экспериментальное	a , Å	c	V/Z ($Z=8$)
0	0.00	11.461(2)*	12.509(2)*	205.39(4)*
0.2	0.24(2)	11.417(1)	12.454 (1)	202.92(3)
0.4	0.42(2)	11.218 (1)	12.235(1)	192.47(3)
0.6	0.58(2)	11.390(1)	12.414(2)	201.30(5)
0.8	0.80(2)	11.244(1)	12.276(1)	194.01(3)
1.0	1.00(2)	11.439(1)	12.498(1)	204.42(3)
1.2	1.20(2)	11.393(1)	12.429 (1)	201.68(4)
1.4	1.40(2)	11.404 (1)	12.450 (2)	202.37(3)
1.6	1.54(2)	11.384(1)	12.427(2)	201.29(4)
1.8	1.74(2)	11.429(1)	12.471(1)	203.61(4)
2	2.00	11.447(1)	12.495 (1)	204.67(3)

*ICSD #157755

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

На рисунке 20 представлены результаты термического анализа синтезированного прекурсора в $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x=0$). Видно, 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.

Результаты ТГ-ДСК анализов прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 2$) представлены на рисунке 21. 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.

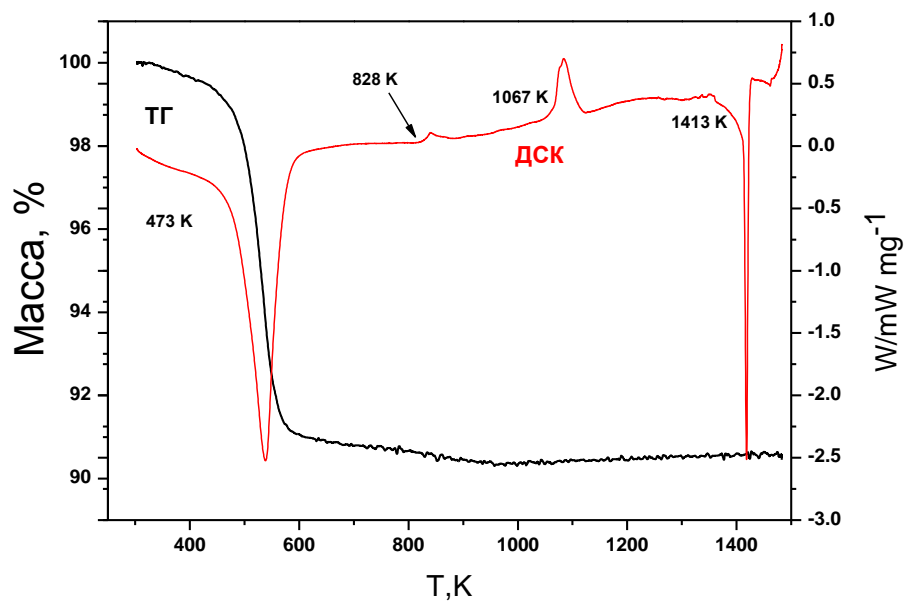


Рисунок 20. ТГ–ДСК анализ прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 0$)

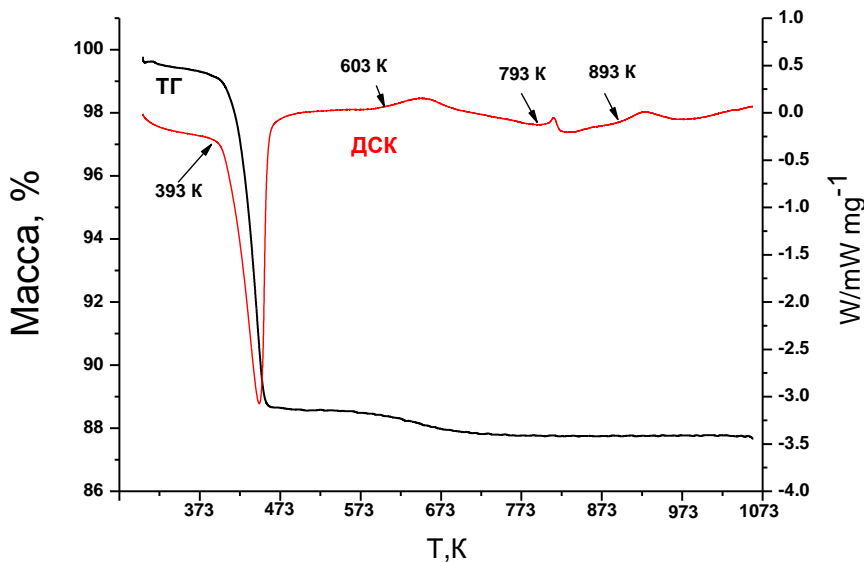


Рисунок 21. ТГ–ДСК анализ прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 2$)

Типичная кривая термического анализа для твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 1$) представлена на рисунке 22. Термограммы всех изученных твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ приведены в приложении 2.

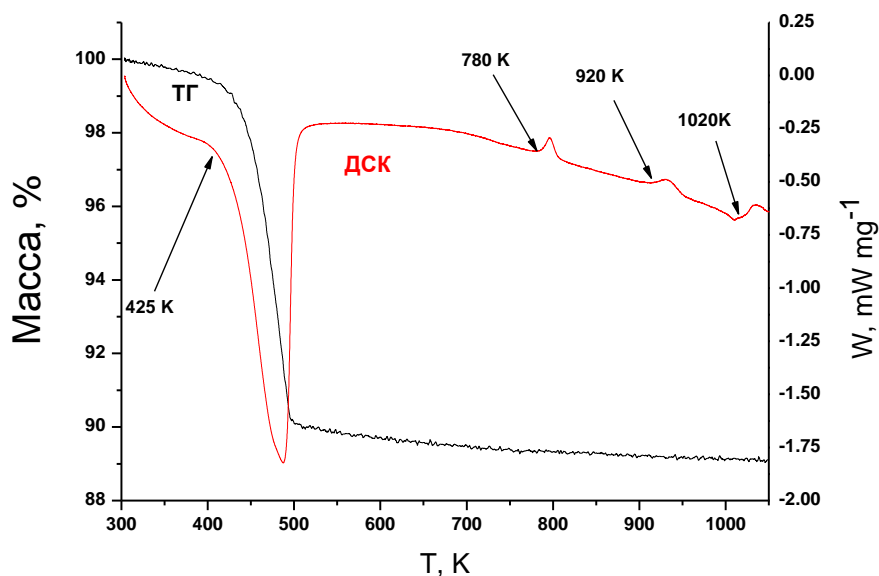


Рисунок 22. Типичная кривая термического анализа твердых растворов на примере системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 1$)

На кривой 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 $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$), обсуждение которых представлено в следующем разделе.

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

Для изучения химических и структурно-фазовых превращений, происходящих при нагревании прекурсоров $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) и $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$), были проведены рентгеновские *in situ* исследования от 298 до 1273 К для образца $x = 0$ и от 298 до 1073 К для образцов $0 < x \leq 2$. Полученные результаты для $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ представлены на рисунке 23.

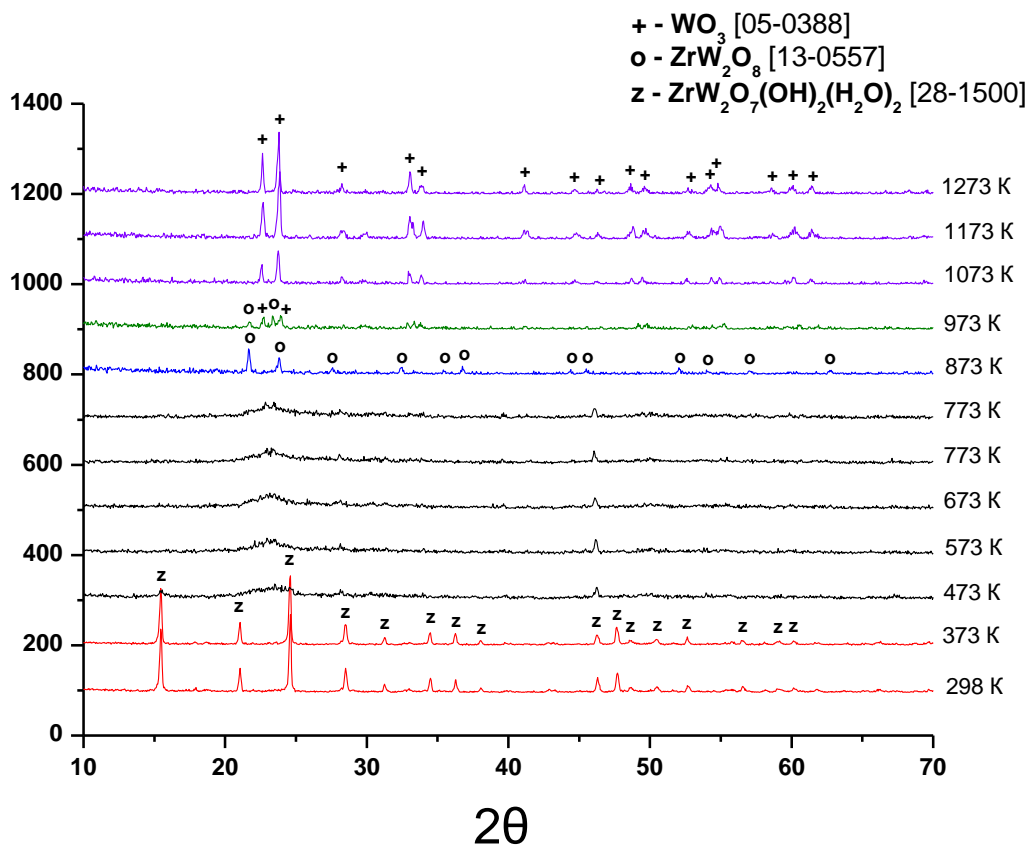


Рисунок 23. Высокотемпературные рентгеновские исследования $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

При нагревании от комнатной температуры до 473 К на рентгенограммах присутствуют только пики, соответствующие фазе прекурсора $Zr_2WO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$. Повышение температуры от 473 до 773 К приводит к переходу соединения из кристаллического состояния в рентгеноаморфное. При дальнейшем увеличении температуры вплоть до 673 К происходит формирование кристаллической структуры, которая является кубической модификацией ZrW_2O_8 . Температура 973 К маркирует появление дифракционных пиков, соответствующих фазе оксида вольфрама (WO_3). Дальнейший рост температуры до 1273 К приводит к регистрации пиков, которые относятся к фазе оксида вольфрама (WO_3) и слабым линиям оксида циркония ZrO_2 . Пики, относящиеся к кубическому ZrW_2O_8 , полностью исчезли при температуре 1073 К. Таким образом, механизм образования ZrW_2O_8 можно описать следующим образом:

1) Первая стадия связана с разложением прекурсора $ZrWO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ до рентгеноаморфного продукта свыше 473 К. Данное предложение было подтверждено результатами ТГ-ДСК анализа: в температурном интервале 473-669 К регистрируется мощный эндотермический пик, сопровождающийся потерей массы;

2) Начало второй стадии связано с кристаллизацией и образованием кубической фазы вольфрамата циркония. Экзотермический пик при 827 К, который регистрируется на ДСК-кривой, маркирует этот процесс;

3) При температуре выше 1067 К происходит разложение кубического вольфрамата циркония на составляющие оксиды ZrO_2 и WO_3 . Далее при температуре выше 1413 К происходит повторный синтез кубического вольфрамата циркония (в данной области он термодинамически стабилен).

Таким образом, формирование кубического ZrW_2O_8 протекает в две стадии. На первой стадии происходит переход из кристаллического прекурсора $ZrW_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в рентгеноаморфную фазу (при длительной выдержке при $T = 748$ К происходит кристаллизация с образованием орторомбической фазы ZrW_2O_8), а на второй – образование зародышей и дальнейшее образование кристаллов кубического ZrW_2O_8 при 823 К.

Полученные данные рентгенофазового анализа *in situ* хорошо согласуются с данными термогравиметрического анализа.

На рисунке 24 приведены данные высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа образца $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x = 2$). Пики, принадлежащие тетрагональной модификации прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ присутствуют на рентгенограммах образца от комнатной температуры до 383 К. В температурном интервале 383-423 К помимо пиков, принадлежащих прекуратору $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$, регистрируются пики орторомбической (или так называемой LT модификации) молибдата циркония.

Повышение температуры до 433 К приводит к тому, что на рентгенограмме фиксируются только пики, которые относятся к орторомбической фазе $ZrMo_2O_8$. Температурная область формирования орторомбического $ZrMo_2O_8$ составила 433-803 К. Дальнейшее увеличение температуры свыше 803 К приводит к появлению пиков, принадлежащих кубическому $ZrMo_2O_8$, который совместно сосуществует с тригональной фазой $ZrMo_2O_8$. При температурах выше 1073 К на рентгенограммах присутствуют пики только тригональной фазы $ZrMo_2O_8$, поскольку она является более устойчивой, в сравнении с кубической фазой.

Температурная область существования кубической фазы $ZrMo_2O_8$ не была зарегистрирована с использованием высокотемпературного рентгенофазового анализа. Вероятно, это связано с очень узким температурным диапазоном существования $ZrMo_2O_8$ [31,40] и относительно высокими скоростями нагрева образцов.

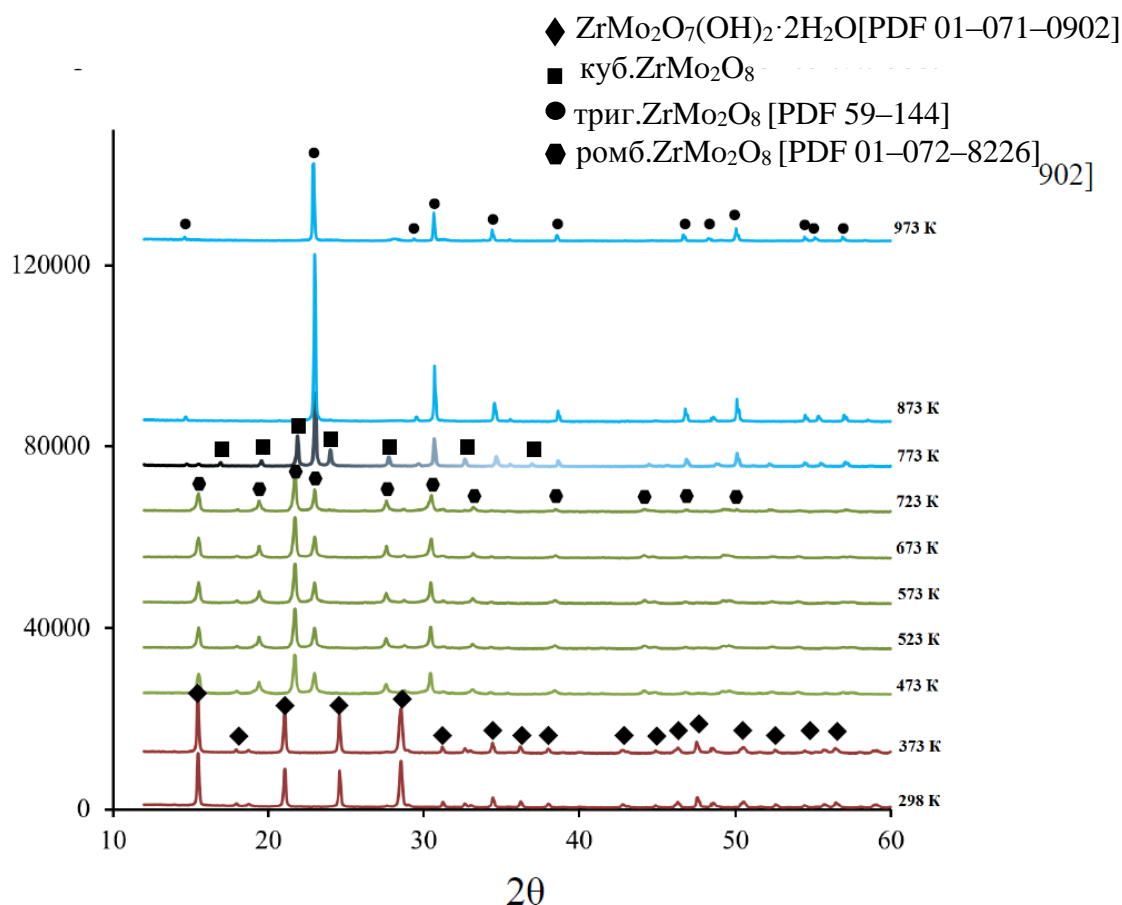


Рисунок 24. Высокотемпературные рентгеновские исследования $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$

Нами была предпринята попытка синтезировать кубический $ZrMo_2O_8$ по методике, описанной в [68].

Методика описывает получение кубического $ZrMo_2O_8$ путем дегидратации прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ при нагревании до 638 К при скорости нагрева 10 К/мин, поддержании данной температуры в течение 13.5 часов и последующем нагреве до 663 К. Однако, по данным рентгенофазового анализа конечного продукта (рис.25 а), был получен орторомбический (LT) $ZrMo_2O_8$.

Последующий нагрев конечного продукта со скоростью 10 К/мин до температуры 773 К привел к появлению на рентгенограммах пиков, принадлежащих как кубической, так и орторомбической фазам $ZrMo_2O_8$ (рис.25 б). При температуре 798 К был получен кубический молибдат циркония с содержанием тригональной фазы около 9 % (рис. 25 с). Дальнейшее повышение температуры привело к преобладанию тригональной фазы $ZrMo_2O_8$ над кубической (рис. 25 d.)

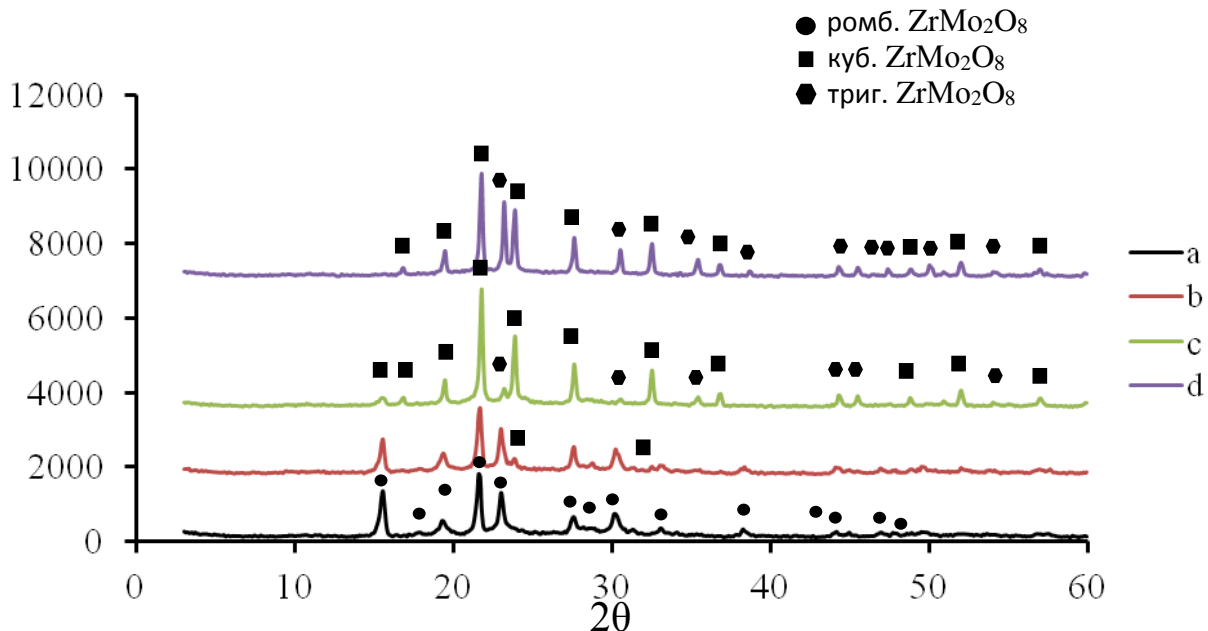


Рисунок 25. Рентгенограммы закаленных образцов $ZrMo_2O_8$ нагретых до температур: а) 663 К б) 773 К в) 798 К д) 803 К

Таким образом, подтверждено, что образование чистой кубической фазы $ZrMo_2O_8$ происходит в очень узком температурном диапазоне (около 25 К) и обязательно через образование орторомбической (LT) фазы.

Результаты анализа прекурсора $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($x=2$) опираясь на полученные результаты рентгенофазового *in situ* анализа можно описать следующим образом. Мощный эндотермический пик в температурной области 393 -463 К, сопровождающийся потерей массы соответствует химическому превращению из тетрагонального прекурсора $ZrMo_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ в ромбический молибдат циркония $ZrMo_2O_8$. Экзотермический пик в диапазоне 620-685 К связан с формированием кубической модификации $ZrMo_2O_8$. Два экзотермических пика в температурном диапазоне 793-828 К и 913-968 К маркируют образование тригональной модификации $ZrMo_2O_8$ и последующее ее разложение на составляющие оксиды ZrO_2 и MoO_3 соответственно.

Набор рентгенограмм, полученных на станции «Дифракционное кино» накопителя ВЭПП-3 Сибирского Центра синхротронного излучения для образцов твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$) приведен на рисунке 26 и в приложении 3.

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 «х». Температура разложение 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.27).

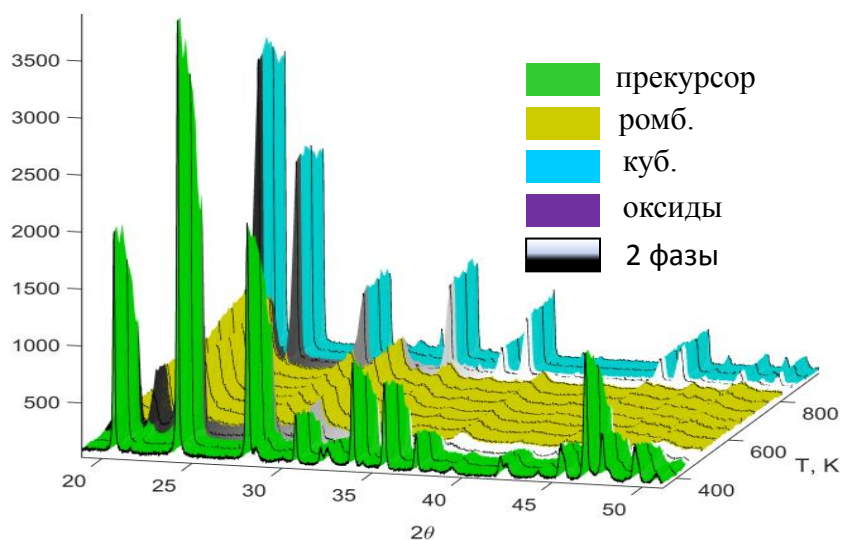


Рисунок 26. Типичный набор рентгенограмм для системы $ZrMo_xW_{2-x}O_8$ ($x=1$)

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 $x = 0.2 - 1.2$.

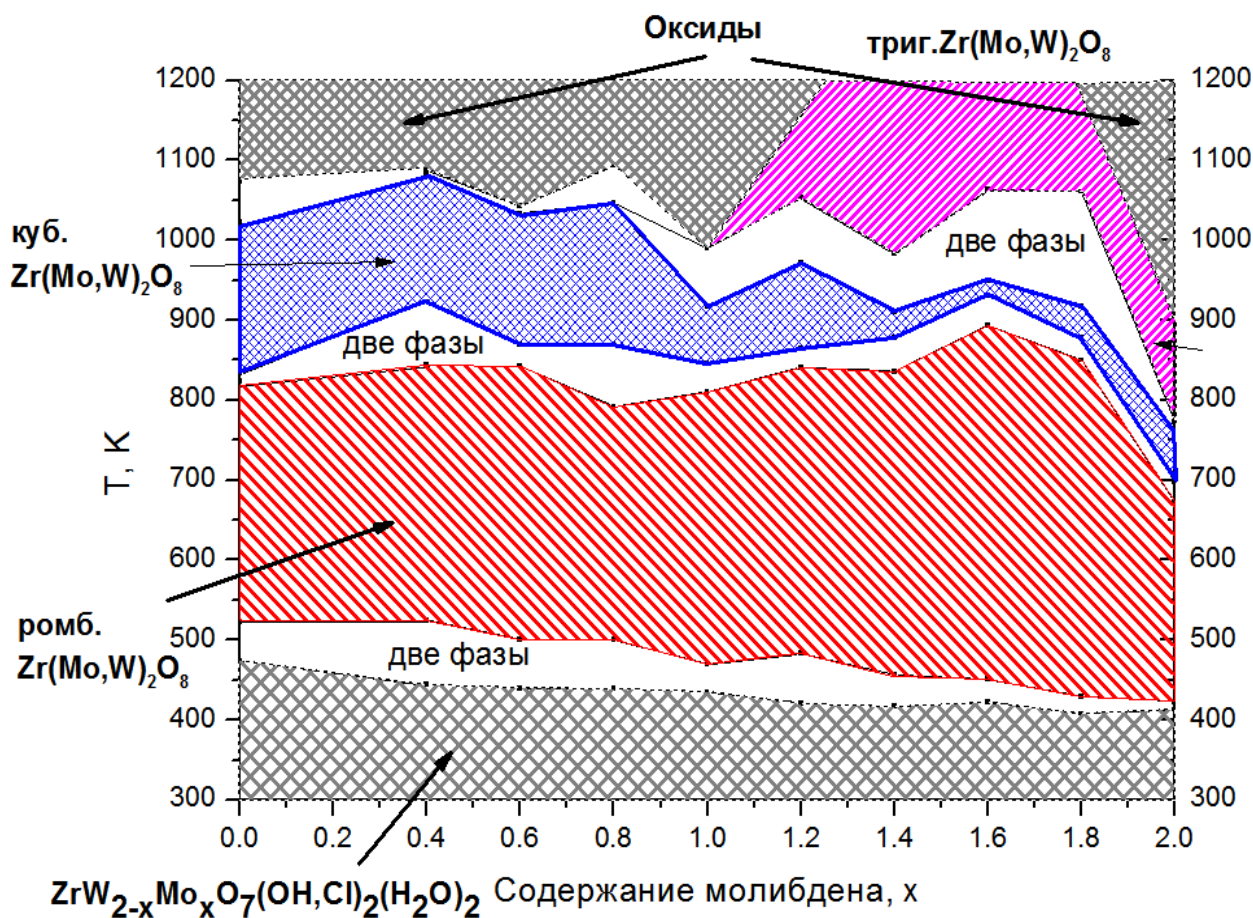


Рисунок 27. Анализ данных высокотемпературного *in situ* рентгенофазового анализа образцов $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 < x < 2$)

Получение 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 (синяя полоса на рис.27) и выдерживаться при данной температуре не более 1 часа

Последующее повышение температуры приводит к образованию тригональной фазы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) при 773-973 К для $x = 1.2 - 1.8$ (рис.28) или к разложению на составляющие оксиды молибдена (MoO_3), вольфрама (WO_3) и циркония (ZrO_2) при 750 К для $x = 0.2-1.0$ (рис. 29).

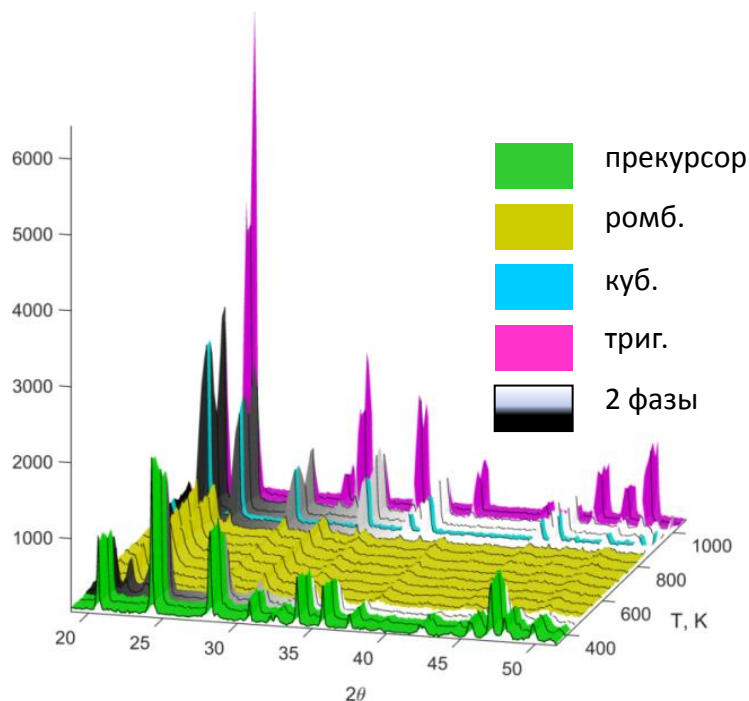


Рисунок 28. Набор рентгенограмм $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=1.2$)

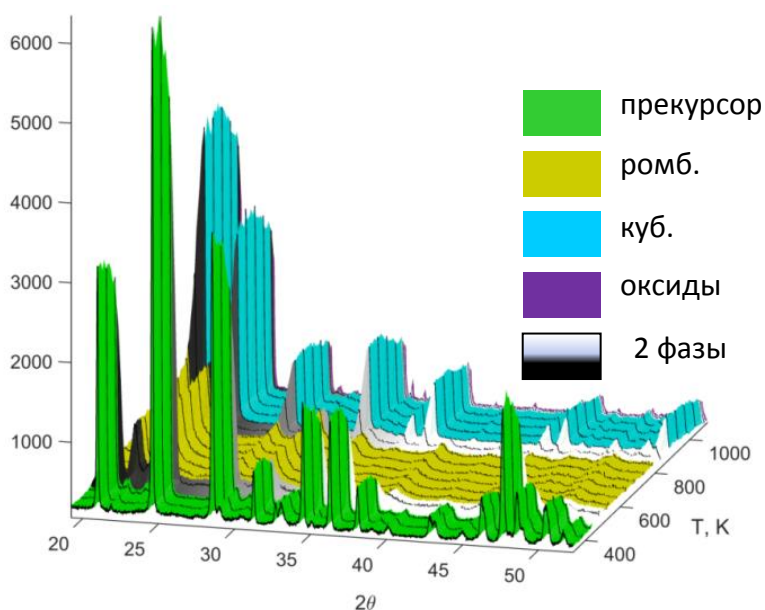


Рисунок 29. Набор рентгенограмм $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=0.8$)

В работе [126] установлено, что при повышении температуры конечный продукт $x \leq 0.5$ будет разрушаться до MoO_3 , WO_3 и ZrO_2 , а для составов с $x > 0.5$ кубическая фаза будет переходить в тригональную фазу. В [127] отмечено, что появление тригональной фазы происходит при относительно низких температурах 861 К ($x = 0.73$) и 889 К ($x = 0.53$). Этот факт подтверждается результатами нашего исследования, поскольку во всех образцах кубических $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 < x < 2$) на рентгенограммах детектируются незначительные следы тригональной фазы.

Следует отметить, что экзотермический эффект фазового перехода из кубической фазы в тригональную не наблюдался нами для образцов состава $x = 0.2-0.8$, 1.6 и 1.8 в экспериментах синхронного термического анализа.

Тригональная фаза $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($x = 1.2-1.8$) обладает хорошей термической стабильностью и никаких признаков ее разложения для составов $x = 1.4$, 1.6 и 1.8 в условиях данного эксперимента не наблюдалось. Все фазовые преобразования сопровождаются уменьшением объема формульной единицы (V/Z), например, при $x = 1.2$ (рис. 30).

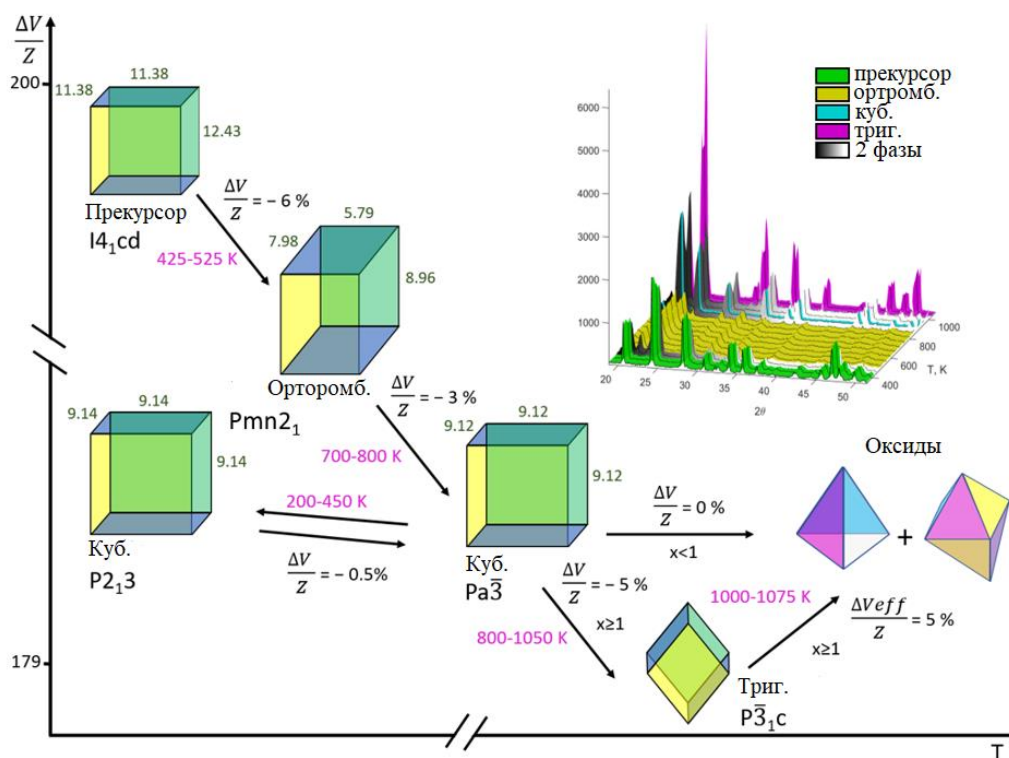
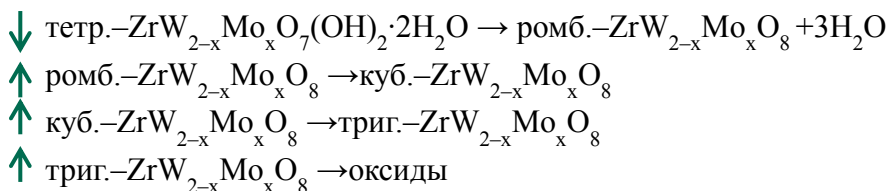


Рисунок 30. Преобразования для соединений $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 < x < 2$).

Полученные данные рентгенофазового *in situ* анализа позволили сопоставить тепловые эффекты, регистрируемые на термограммах с обнаруженными фазовыми переходами для непрерывного ряда твердых растворов. Эндотермический пик в области 425-520 К, связанный с химическим превращением из тетрагональной структуры прекурсора $\text{ZrW}\text{MoO}_7(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в структуру ромбической фазы ZrWMoO_8 . Далее на кривой термического анализа идентифицируется

значительный экзотермический пик при 780-830 К, соответствующий образованию фазы кубического $ZrWMo_8$. Экзотермический тепловой эффект в температурном интервале 920-950 К соответствует образованию тригональной фазы. При температурах выше 1020 К происходит разложение тригонального $ZrWMo_8$ на составляющие его оксиды.

Общую схему тепловых эффектов, наблюдаемых при нагревании $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$), можно представить следующим образом:



* \downarrow эндотермический эффект, \uparrow экзотермический эффект

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 31.

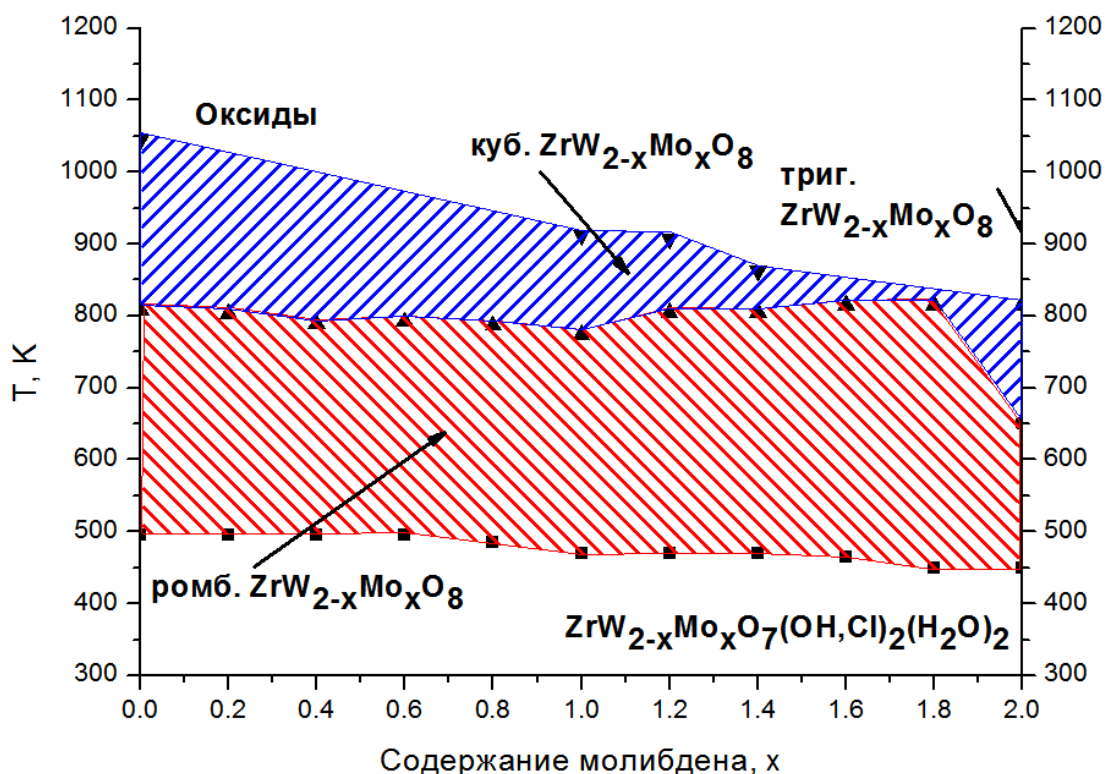


Рисунок 31. Результаты ТГ–ДСК анализа полного ряда прекурсоров



Экзотермические эффекты, связанные с разложением тригональной фазы на оксиды, наблюдались только в образцах $x = 0.6, 0.8, 1.0$. В остальных случаях пики обнаружены не были. Следует отметить, что все превращения из ромбической 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.

4.4. 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 6).

Таблица 6. 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

На рисунке 32 представлены данные высокотемпературного рентгенофазового анализа кубического $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=1.2$), синтезированного из прекурсора при температуре 833 К.

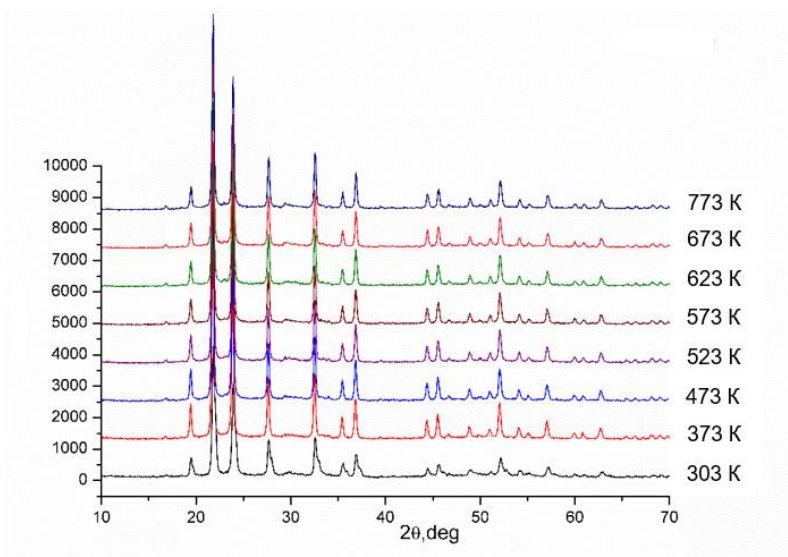


Рисунок 32. Рентгенограммы куб. $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x=1.2$) при нагревании.

На рисунке 33 представлена зависимость параметров элементарных ячеек от температуры для непрерывного ряда кубических твердых растворов $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Полученные данные легли в основу расчета коэффициентов термического расширения для данной системы.

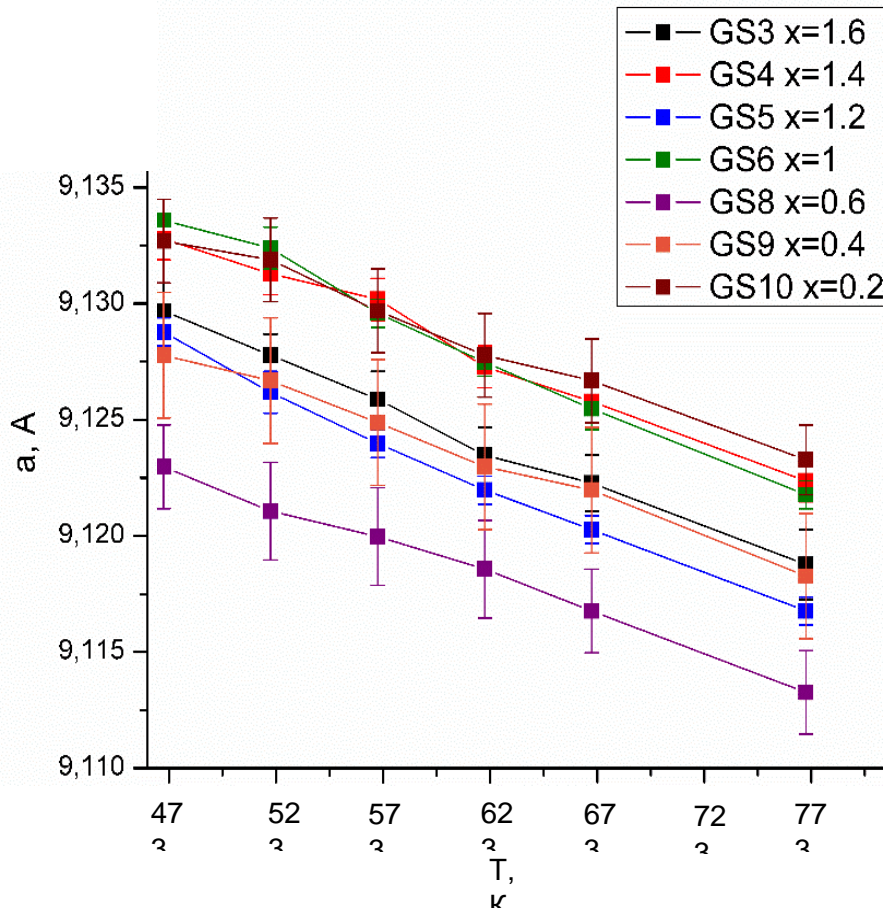


Рисунок 33. Зависимость параметра решетки от T для куб. $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$)

При измерении коэффициентов термического расширения важно понимать, какая форма кубического $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$) имеет место быть (упорядоченная или неупорядоченная). Как было обозначено ранее для ZrW_2O_8 этот переход обозначается $\alpha \rightarrow \beta$. В работе [128] были измерены тепловые эффекты для перехода (упорядоченная фаза \rightarrow разупорядоченная фаза), и была предложена формула, описывающая температуру $\alpha \rightarrow \beta$ переходов для кубического $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ ($0 \leq x \leq 2$): T (K) = $432 - 168.45 \times x$. (5) В данном случае формула была использована для определения принадлежности к соответствующей упорядоченной или разупорядоченной фазе (таблица 7). Конечно, зависимость не линейна при $x > 1$; это хорошо видно при сравнении расчетных и экспериментальных значений для $x = 1.8$ и 2.0 (таблица 7) [174].

В результате эксперимента удалось получить надежные данные о КТР только для неупорядоченной фазы, за исключением $x = 1.8$. Рассчитанные коэффициенты термического расширения имеют аналогичные значения (от $-3.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ до $-4.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) 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, $-7.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Только для кубического $\text{ZrMo}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_8$ вычисленный коэффициент термического расширения, $-9.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (300-400 K), можно отнести к упорядоченной фазе куб. $\text{ZrW}_{2-x}\text{Mo}_x\text{O}_8$ (пространственная группа $P2_13$).

Таблица 7. Данные для кубического $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$): температура перехода из упорядоченной фазы в разупорядоченную, рассчитанные КТР, размер кристаллитов для неупорядоченной фазы.

X	Температура фазового перехода ($\alpha \rightarrow \beta$), К	КТР* 10^{-6} , К $^{-1}$		D , нм
		Упорядоченная фаза	Разупорядоченная фаза	
0 [3]	430	-8.8	-4.8	
0	400	-6.9	-4.5	
0.2	398*	-	-3.5	34(2)
0.3 [126]	380*	-6.61		
0.4 [124]	373-393	-11.8	-7.4	
0.4	364*	-	-3.5	28(2)
0.6	331*	-	-3.5	31(1)
0.8	297*	-	-3.6	58(1)
1.0	263*	-	-4.5	70(2)
1.0 [140]	250	-9.0	-5.5	
1.2	230*	-	-4.5	56(1)
1.4	196*	-	-4.0	60(2)
1.6	162*	-	-4.6	75(4)
1.8	280 (129*)	-9.6	-4.0	114(1)
2.0 [121]	200 (95*)	-6.9	-5.0	

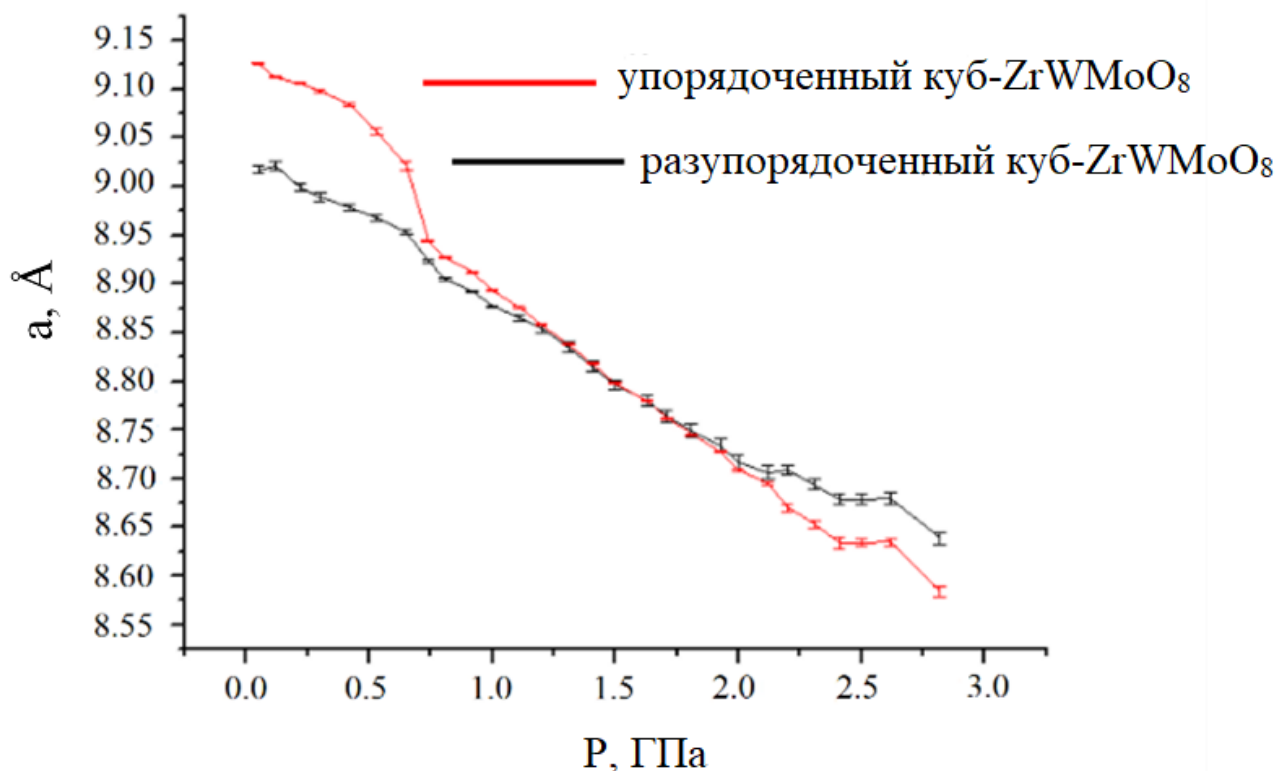
* T (К) = $432 - 168.45 \times x$.

4.5. 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 Мо-обогащенного, W-обогащенного и промежуточного составов системы твердых растворов.

Исследование структурных свойств твердого раствора $ZrWMoO_8$ в зависимости от прилагаемого 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. [175]. Индуцированные давлением изменения параметра элементарной ячейки упорядоченный куб- $ZrWMoO_8$ и разупорядоченного куб.- $ZrWMoO_8$ показаны на рисунке 34.

Рисунок 34. Зависимость параметра элементарной ячейки от давления для $ZrWMoO_8$ [175]



Параметры элементарных ячеек кубических фаз изменяются в зависимости от давления, причем количество разупорядоченной фазы увеличивается с 38 до 84 масс. %, а количество упорядоченной фазы уменьшается с 62 до 16 масс. % (таблица 8). 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 [137], что делает данный материал более перспективным и пригодным для создания композитов на его основе для совершенных конструкций, работающих в экстремальных условиях.

Таблица 8. Размеры ячейки высокого давления $ZrWMoO_8$ и R -фактор. Расчетные стандартные отклонения приведены в скобках.

P, (ГПа)	Rw	a (Å) упорядоченная кубическая фаза, $P2_13$	Количество (масс. %)	a (Å) разупорядоченная кубическая фаза, $Pa\bar{3}$	Количество (масс. %)
0.12	4.48	9.021(5)	61.7	9.112(1)	38.3

0.22	3.57	8.999(4)	71.2	9.106(1)	28.8
0.30	3.62	8.989(4)	71.1	9.098(1)	27.9
0.42	3.86	8.979(3)	73.1	9.084(2)	26.8
0.53	4.46	8.968(3)	72.0	9.057(3)	28.0
0.65	4.87	8.953(3)	72.1	9.021(5)	27.9
0.74	3.55	8.923(1)	40.9	8.944(1)	59.1
0.81	3.23	8.905(1)	36.7	8.927(1)	63.3
0.92	3.16	8.892(1)	35.9	8.912(1)	64.0
1.00	3.12	8.887(1)	33.9	8.893(1)	66.1
1.11	3.12	8.865(3)	31.0	8.876(1)	69.0
1.20	3.12	8.854(5)	30.5	8.858(1)	69.5
1.31	3.00	8.835(5)	27.8	8.838(1)	72.2
1.41	2.94	8.815(5)	28.3	8.818(1)	71.7
1.50	2.82	8.796(5)	27.6	8.798(1)	72.4
1.63	2.78	8.780(6)	26.2	8.780(1)	73.8
1.71	2.73	8.764(6)	24.6	8.762(1)	75.4
1.81	2.66	8.749(7)	23.5	8.745(1)	76.5
1.93	2.55	8.734(7)	22.2	8.728(1)	77.5
*2.00	2.46	8.717(7)	21.0	8.709(1)	79.0
2.12	2.39	8.706(7)	20.4	8.695(2)	79.4
2.20	2.56	8.709(5)	20.8	8.670(4)	79.2 *
2.31	2.52	8.694(5)	19.8	8.653(4)	80.2
2.41	2.71	8.679(6)	16	8.634(6)	84.0
2.50	2.70	8.679(6)	15.9	8.634(4)	84.1
2.62	2.71	8.680(6)	15.9	8.635(4)	84.1
2.82	2.52	8.638(6)	15.6	8.584(5)	84.4

*начало аморфизации

Таким образом, были найдены полностью необратимые превращения при повышении давления из разупорядоченного куб.-ZrWMoO₈ и упорядоченного куб.-ZrWMoO₈ в аморфную фазу при 2.20 ГПа. На основании литературных данных о «чистых компонентах» ZrW₂O₈ и ZrMo₂O₈, ожидалось увидеть фазовый переход из кубической модификации ZrWMoO₈ в орторомбическую модификацию ZrWMoO₈. Можно заключить, что отсутствие данного фазового перехода дает представление о том, что твердые растворы, содержащие как молибден, так и вольфрам, являются

более предпочтительными для изготовления продуктов с контролируемым тепловым воздействием, работающих в экстремальных условиях, чем ZrW_2O_8 и $ZrMo_2O_8$

Без приложения давления для образца $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ методом Ритвельда была определена структура с пространственной группой $P2_13$. Дополнительные фазы на рентгенограммах не были обнаружены (рисунок 35) [176].

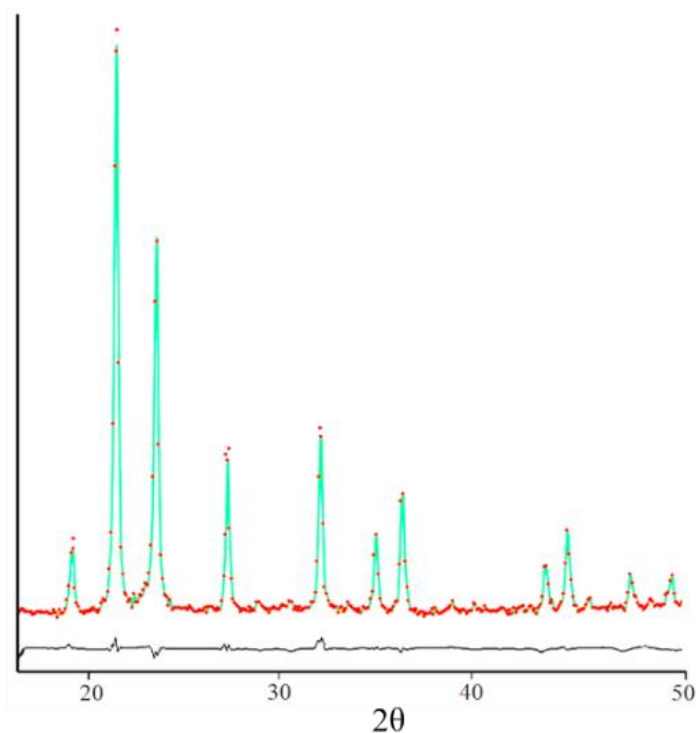


Рисунок 35. Рентгенограмма образца куб.- $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$

Данные исследования образца $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 0.4$) под воздействием давления представлены на рисунке 36.

Было обнаружено, что при приложенном давлении 5.04 ГПа кубический $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ претерпевает фазовый переход в орторомбическую фазу. Как видно из рисунка 36, при давлении в 8.13 ГПа (черная линия) структура становится рентгеноаморфной. Начало аморфизации определялось уширением пиков и исчезновением орторомбических отражений по данным дифракции. 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, который выражается в появлении дополнительных пиков на рентгенограммах. Уточнение фазового состава по рентгенограммам не удалось провести.

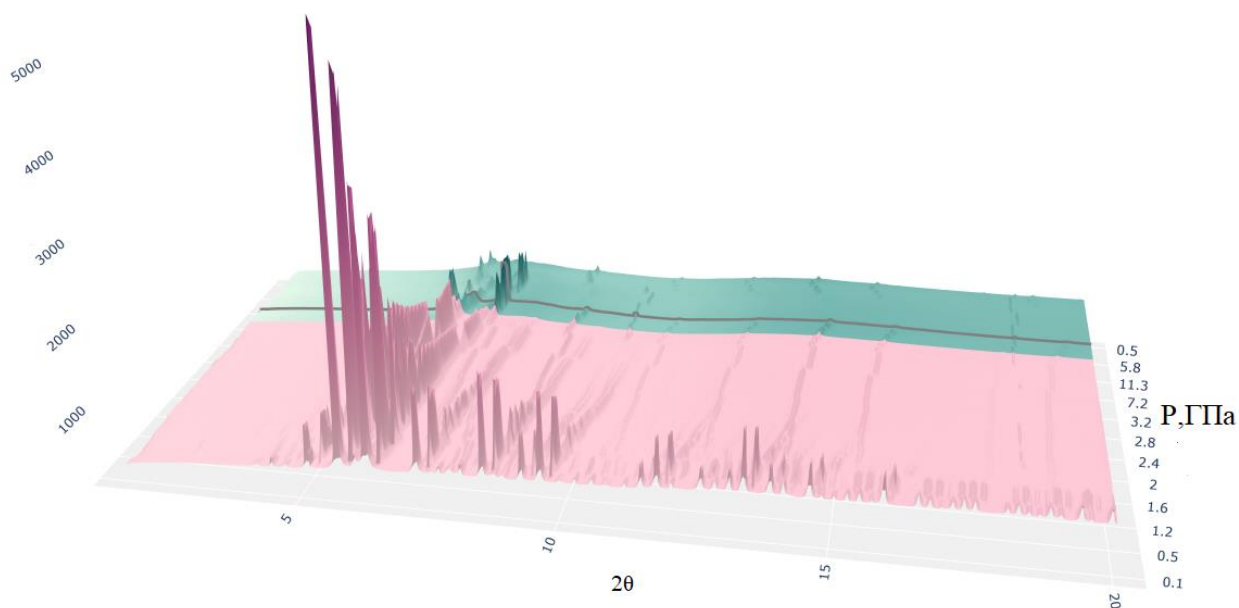


Рисунок 36. Изменения в $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$, вызванные давлением.

Установлено, что давление фазового перехода для $ZrW_{1.6}Mo_{0.4}O_8$ из кубической фазы в ромбическую фазу значительно выше, чем для чистой кубической фазы твердых растворов вольфрамата циркония и обогащенного Мо $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Таким образом, твердые растворы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$) с высоким содержанием W можно рассматривать как наиболее привлекательные для создания конструкционных деталей из композитов, работающих в тяжелонагруженных условиях.

Данные исследования воздействия высокого давления образца обогащенного молибденом $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 1.6$) представлены на рисунке 37 [177]. Постепенное повышение давления инициировало фазовый переход из кубической в орторомбическую фазу при давлении 1,38 ГПа. Начало аморфизации определяли по уширению пика на рентгенограммах образца. Аморфизация происходила при давлениях около 8 ГПа. Во время декомпрессии не наблюдалась обратная кристаллизация.

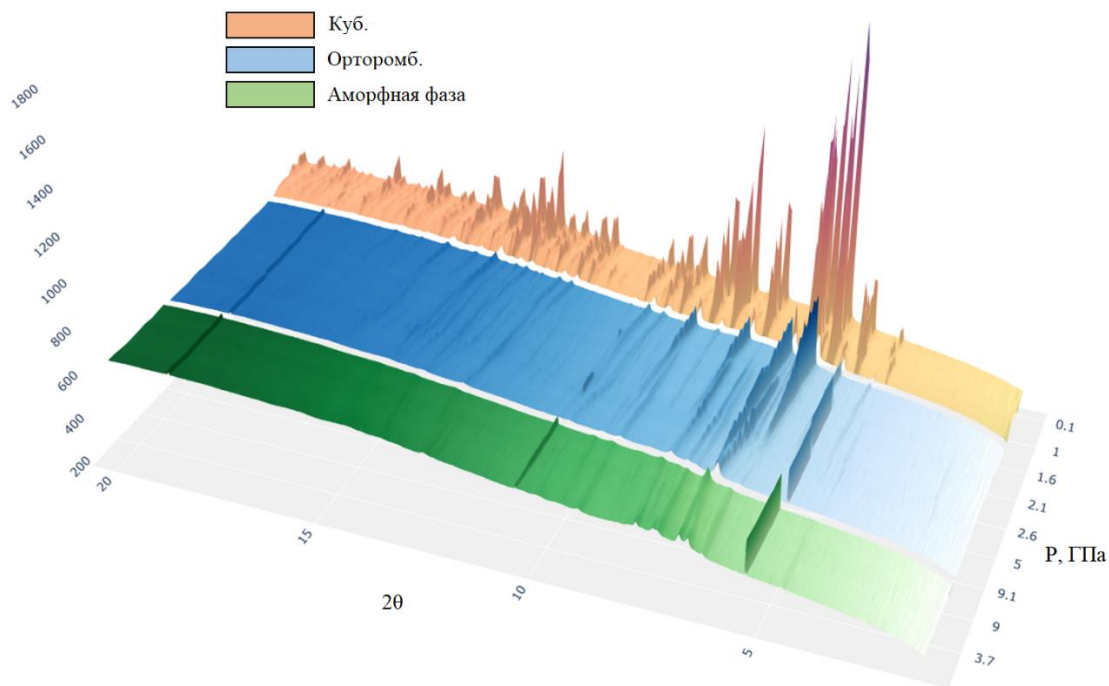


Рисунок 37. Данные исследований образца $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($x = 1.6$) под воздействием давления.

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 Мо-обогащенные образцы $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($1 < x \leq 2$).

5. Исследование свойств керамических материалов $(ZrO_2(Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - ZrW_2O_8$

СЭМ изображение порошка $(ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - 25 \text{ мас. \% } ZrW_2O_8$, приготовленного перемешиванием в течение 5 минут, представлено на рисунке 38. Видно, что порошок состоит из удлиненных игловидных частиц вольфрамата циркония и агломерированных частиц ZrO_2 и Al_2O_3 . Проведенные рентгеновские испытания исходных порошков показали, что с увеличением времени перемешивания выше 5 минут уменьшается интенсивность пиков, принадлежащих ZrW_2O_8 [178-179].

В ходе механической обработки наблюдалось изменение размеров частиц порошка. В частности, наблюдалось разбиение гранул, соответствующих $ZrO_2 - Al_2O_3$, с 80 мкм до 12 мкм. Продольный размер частиц ZrW_2O_8 уменьшился с 8 до 4 мкм. Дальнейшее повышение времени смешивания выше 10 минут привело к агломерации разрушенных частиц.

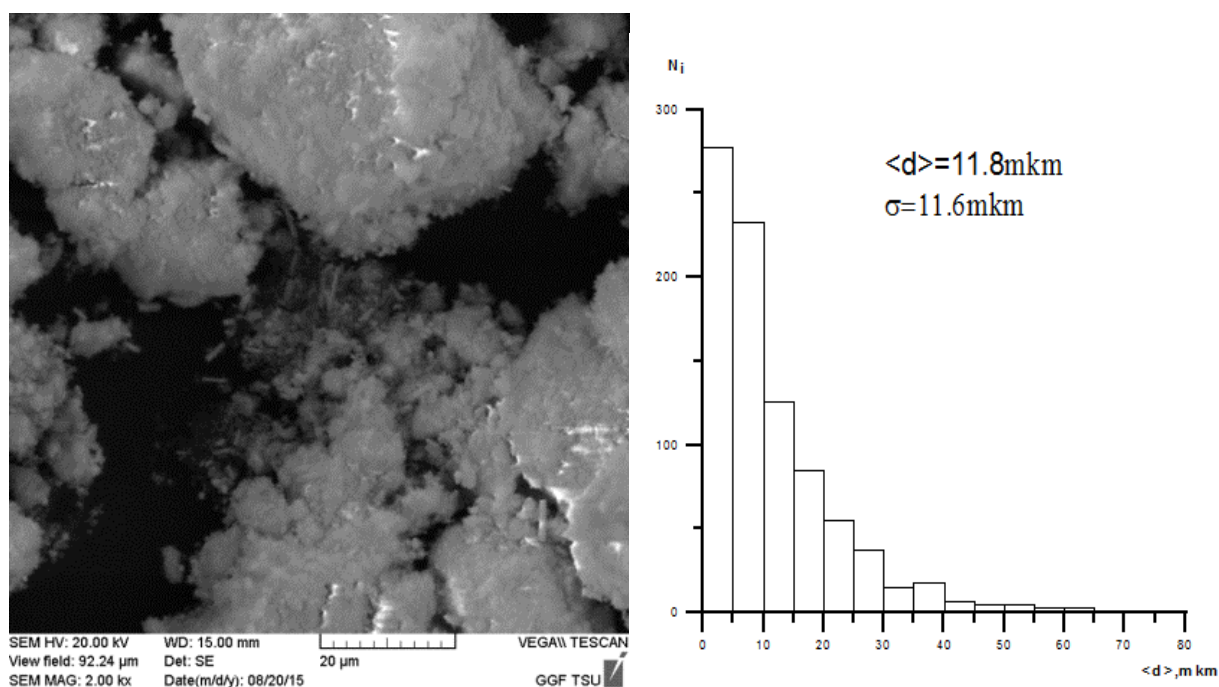


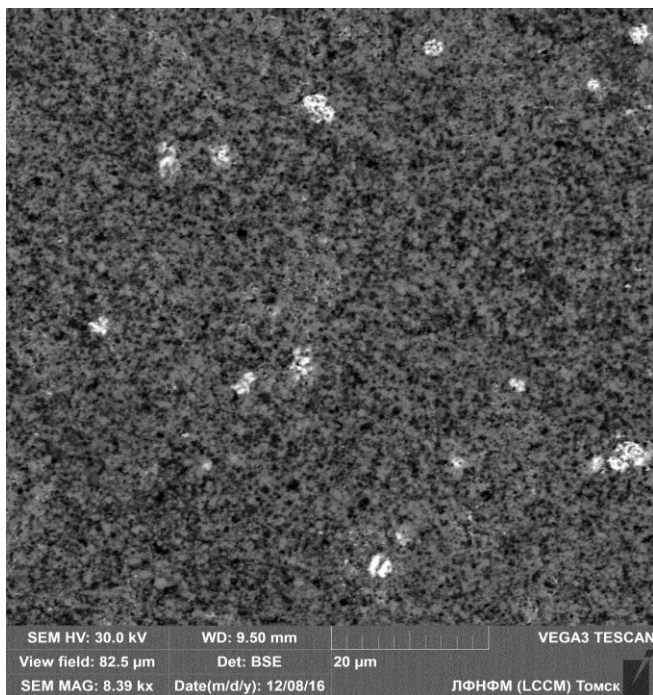
Рисунок 38. – СЭМ изображение порошка $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$ и распределение частиц по размеру (время перемешивания 5 минут).

В процессе перемешивания изменялись значения удельной поверхности ($S_{уд}$). В частности, максимальное значение удельной поверхности достигалось при 5 минутах смешивания и составляло 13.7 г/м^2 . Увеличение времени активации привело к уменьшению $S_{уд}$.

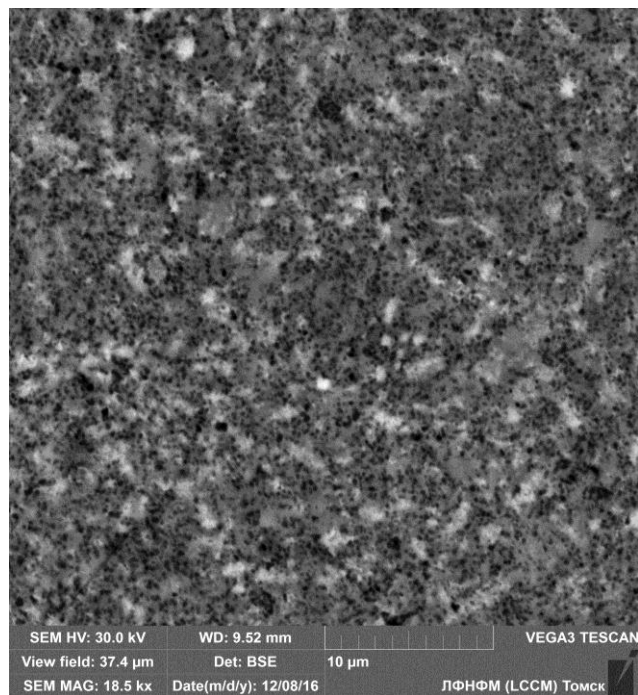
Исходя из полученных данных, оптимальным временем перемешивания было выбрано 5 минут. На рисунке 39 показаны СЭМ изображения полированной поверхности керамических материалов состава $(ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - 25 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$, спеченных методом горячего прессования при различной температуре и времени выдержки в печи.

Структура спеченного материала неоднородная – на поверхности керамики образуются поры, размер которых и количество увеличивается с ростом температуры спекания.

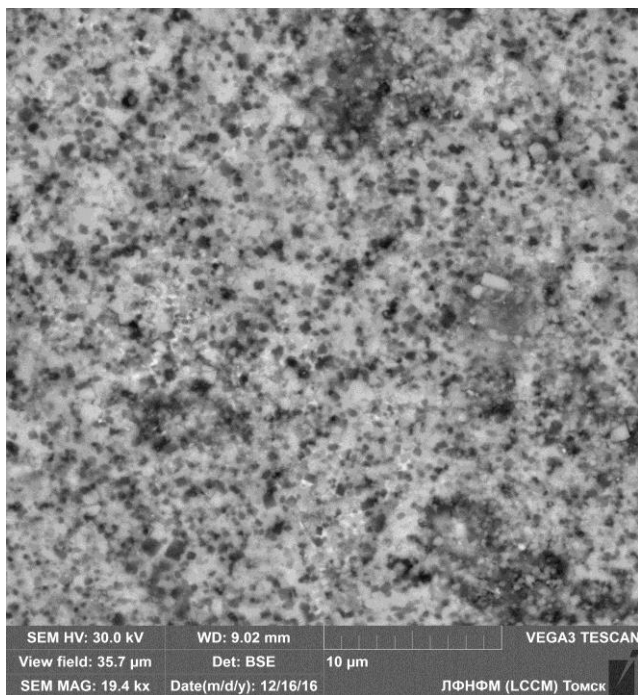
Подобное явление согласуется с литературными данными, которые указывают на разложение ZrW_2O_8 на составляющие его оксиды при температуре выше 1473 К [111]. Можно заметить, что увеличение температуры спекания и времени выдержки сопровождается увеличением количества белых включений в образцах керамики. Вероятно, это связано с особенностями структурно-фазовых превращений, происходящих при нагревании.



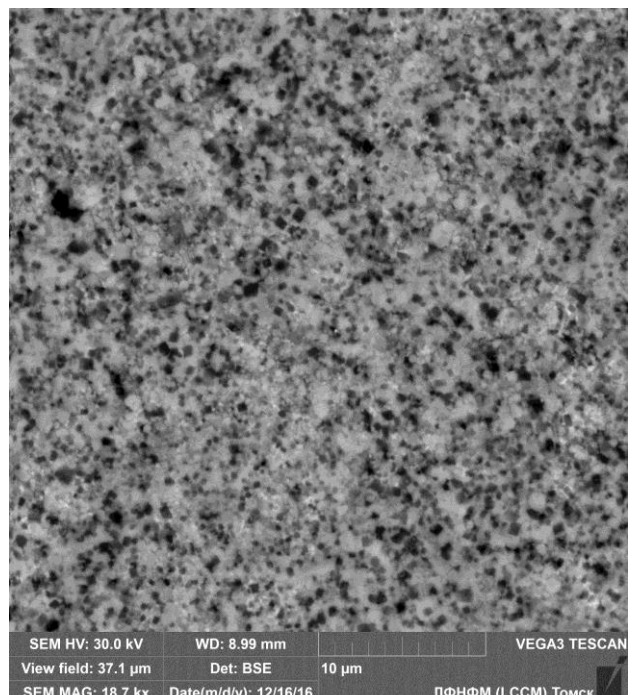
а) $T = 1373 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ минут}$



б) $T = 1373 \text{ K}$, $\tau = 20 \text{ минут}$



в) $T = 1473 \text{ K}$, $\tau = 10 \text{ минут}$



г) $T = 1473 \text{ K}$, $\tau = 20 \text{ минут}$

Рисунок 39. – СЭМ изображения полированных поверхностей $55\% \text{ ZrO}_2 (3\% \text{ Y}_2\text{O}_3) + 20\% \text{ Al}_2\text{O}_3$ – $25 \text{ мас.}\% \text{ ZrW}_2\text{O}_8$ при разных температурах спекания и времени выдержки

Согласно проведенному методом ЭДС элементному анализу, белые включения соответствуют фазе, содержащие значительное количество атомов вольфрама, рисунок 40.

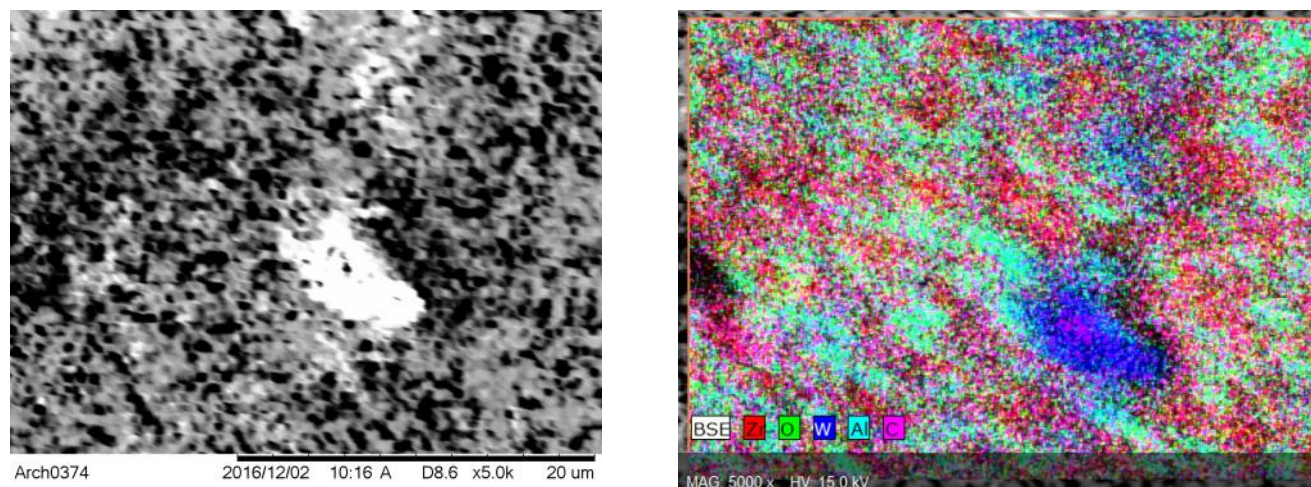


Рисунок 40. – Элементный анализ полированной поверхности керамики ($55\% \text{ZrO}_2$ ($3\% \text{Y}_2\text{O}_3$) + $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$) – $25 \text{ мас.}\% \text{ZrW}_2\text{O}_8$, спеченной при 1473 K .

Для выявления фазовых превращений, происходящих при повышении температуры спекания, были проведены рентгеновские испытания. Рентгенограммы керамики $55\% \text{ZrO}_2$ ($3\% \text{Y}_2\text{O}_3$) – $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ и керамических композитов с добавлением 25% вольфрамата циркония, полученных методом горячего прессования при температуре 1373 K и временем выдержки 20 минут, представлены на рисунке 41. Видно, что фазовый состав керамики $80\% \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ – $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$ был представлен высокотемпературной тетрагональной модификацией диоксида циркония, моноклинной модификацией диоксида циркония, а также орторомбической α -модификацией оксида алюминия. Введение $25 \text{ мас.}\%$ вольфрамата циркония привело к изменению фазового состава композитов. На рентгенограмме, принадлежащей керамике (ZrO_2 ($3\% \text{Y}_2\text{O}_3$) – $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$) – $25\% \text{ZrW}_2\text{O}_8$, наблюдалось резкое понижение интенсивностей рефлексов, принадлежащих тетрагональной модификации диоксида циркония. При этом в составе композита формировалась моноклинной модификации диоксида циркония.

Кроме этого, на рентгенограмме фиксировались рефлексy, принадлежащие $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Оксид алюминия остался в орторомбической фазе. Увеличение времени выдержки приводит к повышению интенсивности пиков, принадлежащих $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

Подобные структурно фазовые превращения наблюдались в образцах керамики (ZrO_2 (Y_2O_3) – $20\% \text{Al}_2\text{O}_3$) – $25\% \text{ZrW}_2\text{O}_8$, спеченных при температуре 1473 K с временем выдержки 20 минут. Результирующие рентгенограммы представлены на рисунке 42.

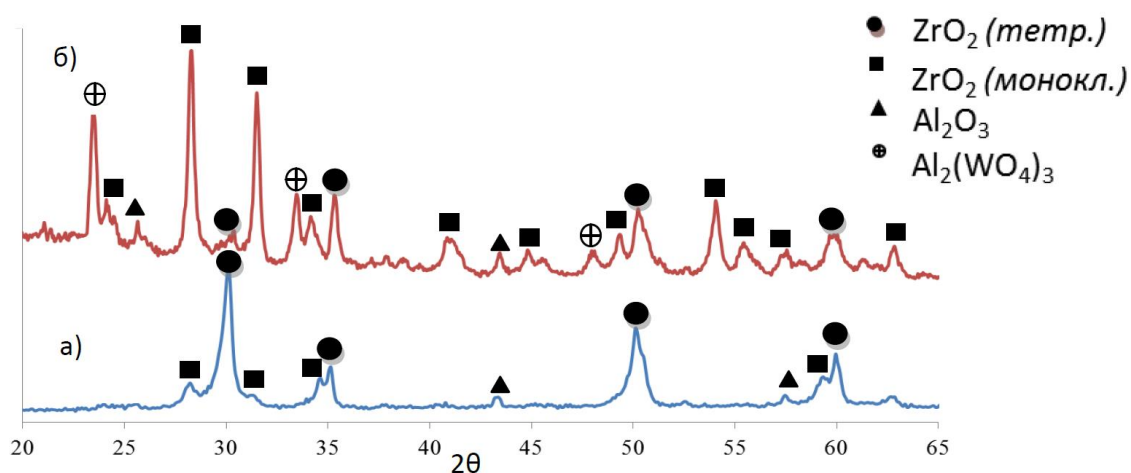


Рисунок 41. Рентгенограммы керамики: а) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ б) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$, спеченных при 1373 К и временем выдержки 20 минут

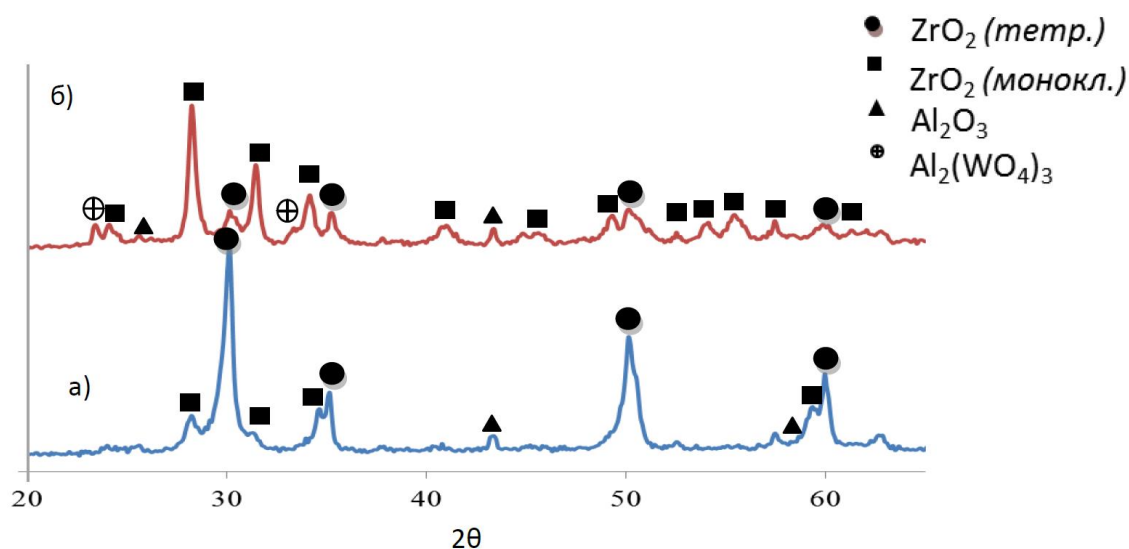


Рисунок 42. Рентгенограммы керамик: а) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ б) $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас. } \% ZrW_2O_8$, спеченных при 1473 К и временем выдержки 20 минут

Таким образом, введение вольфрамата циркония в состав чистой циркониевой керамики приводит к изменению ее фазового состава. В частности, изменилось соотношение содержания тетрагональной и моноклинной модификации диоксида циркония в пользу моноклинной.

При содержании вольфрамата циркония 25 мас. % в составе композиционных материалов формировались $Al_2(WO_4)_3$. При этом увеличение времени выдержки приводило к большей интенсивности пиков, принадлежащих вольфрамату алюминия. Введение ZrW_2O_8 в исходную смесь привело к уменьшению интенсивности пиков, принадлежащих оксиду алюминия и появлению пиков, соответствующих $Al_2(WO_4)_3$. Вероятно, этот факт может свидетельствовать о превращении Al_2O_3 в вольфрамат алюминия. Стоит отметить, что ZrW_2O_8 не был обнаружен в композитах при

всех рассматриваемых температурах спекания. Этот факт свидетельствует о его полном разложении на составляющие соединения: на оксиды циркония ZrO_2 и вольфрама WO_3 .

Вольфрамат алюминия, полученный твердофазной реакцией между Al_2O_3 и WO_3 , обладает отрицательным значением КТР ($\alpha = -1.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) в интервале температур 298-1123 К. Соединение имеет ограниченную область стабильности: под действием давления и температуры происходит разложение $Al_2(WO_4)_3$ на $AlWO_4$ и WO_{3-x} с частичной потерей атомов кислорода [180].

Зависимость твердости по Виккерсу от времени выдержки в горячем прессе керамических материалов состава ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 , а также с добавкой 25 мас. % ZrW_2O_8 представлена на рисунке 43.

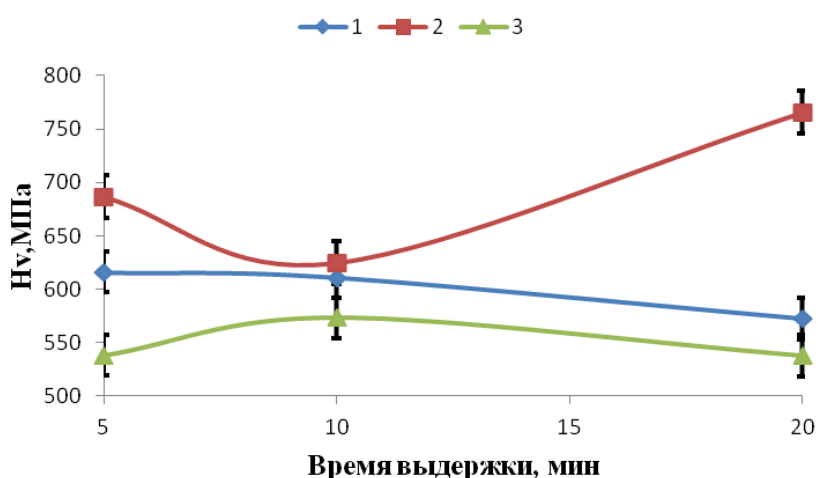


Рисунок 43. – Зависимость твердости по Виккерсу от времени выдержки:

1– ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 при $T=1473 \text{ K}$

2– ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 – 25 мас. % ZrW_2O_8 при $T=1373 \text{ K}$

3– ZrO_2 (3% Y_2O_3) + 20% Al_2O_3 – 25 мас. % ZrW_2O_8 при $T=1473 \text{ K}$

Максимальная твердость достигается при спекании керамического композита совместно с вольфраматом 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.

Дилатометрические исследования позволяют определить один из важных параметров материала – коэффициент термического расширения. Суть исследований заключается в определении

зависимости увеличения линейных размеров тела от температуры. Графики зависимости относительного удлинения керамики $ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3$ и $(ZrO_2(3\% Y_2O_3) + 20\% Al_2O_3) - 25 \text{ мас. \% } ZrW_2O_8$, спеченной при 1373 К в течение 20 минут, от температуры представлены на рисунке 44.

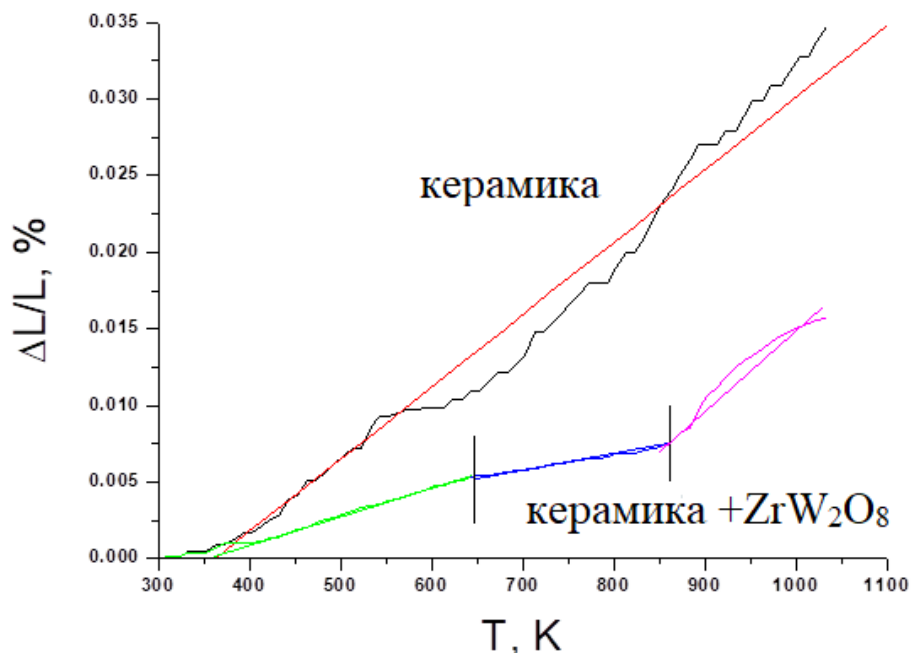


Рисунок 44. Зависимость относительного удлинения керамики от температуры

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.

Видно, что значение относительного удлинения керамики $ZrO_2 - 20\% Al_2O_3$ с ростом температуры монотонно увеличивалось от 323 до 1073 К, однако в диапазоне температур от 523 до 623 К наблюдалось смена характера поведения материала. Значение КТР составило $4.72 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Зависимость относительного удлинения $ZrO_2 (Y_2O_3) - 20\% Al_2O_3 - 25 \text{ мас. \% } ZrW_2O_8$ от температуры можно представить в виде трех участков с разным углом наклона к оси температур. На первом участке (от 323 до 653 К) наблюдалось увеличение $\Delta L/L_0$, от 653 до 843 К зависимость имела более плавный характер. Выше 843 К фиксировался резкое повышение $\Delta L/L_0$ вплоть до 1073 К. Вероятно, каждая «ступенька» соответствует фазовому превращению. Значение коэффициентов термического расширения для каждого участка представлены в таблице 9.

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 9. 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 термолиза прекурсоров, синтезированных 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 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 < x < 2$) 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 $3.5 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, для $x = 0.4$ не совпадало со значением, полученным ранее другими авторами, $-7.4 \times 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.

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 $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ ($0 \leq x \leq 2$). Собран 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 $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$) 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 $ZrWMoO_8$ 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, 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 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю к.х.н. Губанову Александру Иридиевичу за помощь в постановке цели и задач при выполнении работы и обсуждении полученных результатов. Сотрудникам ИНХ СО РАН: к.х.н. Плюснину П.Е. за проведение ТГ-ДСК анализа образцов, Филатову Е. Ю. за помощь при проведении рентгенофазового анализа. Сотруднику ИК СО РАН Кардаш Т.Ю. за помощь в проведении высокотемпературных рентгенофазовых *in situ* исследований. Сотруднику ИЯФ СО РАН к.х.н. Шарафутдинову М.Р. (ИЯФ СО РАН) за проведение экспериментов на станции «Дифракционное кино» при непосредственном участии автора. Кроме того, автор выражает благодарность иностранным коллегам, которые помогали в проведении диссертационной работы. Ines Collings, сотруднику Европейской установки синхротронного излучения (Франция, линия ID15B) за помощь в исследовании образцов под воздействием давления при участии автора в составе научного коллектива. Сотруднику ИФПМ СО РАН, к.т.н. Дедовой Е.С. за консультацию при изучении свойств керамических композитов.

Особую благодарность за научную консультацию при написании диссертации автор выражает д.х.н. Кореневу С. В. и д.х.н. Солодовникову С.Ф.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] С.В Ржевская. *Материаловедение*. М: Логос. 2004.
- [2] Lind C. Two decades of negative thermal expansion research: where do we stand? // *Materials*. – 2012. – V. 5. – №. 6. – P. 1125-1154.
- [3] Mary T. A., Evans, J. S. O., Vogt, T., & Sleight, A. W. Negative thermal expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW_2O_8 // *Science*. – 1996. – V. 272. – №. 5258. – P. 90-92.
- [4] Allen S., Evans J. S. O. Temperature Synthesis of Zin cubic $ZrMo_2O_8$ // *Phys. Rev. B*. – 2003. – V. 68. – №. 13. – P. 134101.
- [5] Closmann C., Sleight A. W., Haygarth J. C. Low-Temperature Synthesis of ZrW_2O_8 and Mo-Substituted ZrW_2O_8 // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 139. – №. 2. – P. 424-426.
- [6] Evans J. S. O., Hanson, P. A., Ibberson, R. M., Duan, N., Kameswari, U., & Sleight, A. W. Low-Temperature Oxygen Migration and Negative Thermal Expansion in $ZrW_{2-x}Mo_xO_8$ // *J. AM. CHEM. SOC.* – 2000. – V. 122. – №. 36. – P. 8694-8699.
- [7] Lind C., Coleman, M. R., Kozy, L. C., & Sharma, G. R. Zirconium tungstate/polymer nanocomposites: challenges and opportunities // *Phys. Status Solidi (B)*. – 2011. – V. 248. – №. 1. – P. 123-129.
- [8] Zhou C., Zhang, Q., Zhang, M., & Wu, G. In-situ Raman spectroscopy study of thermal mismatch stress and negative thermal expansion behaviours of ZrW_2O_8 in ZrW_2O_8/Al composite // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 718. – P. 356-360.
- [9] Liu H., Zhang, Z., Cheng, X., & Yang, J. Thermal Expansion of $ZrO_2-ZrW_2O_8$ Composites Prepared Using Co-Precipitation Route // *Int. J. Mod Phys B*. – 2009. – V. 23. – №. 06n07. – P. 1449-1454.
- [10] Mohn P. A century of zero expansion // *Nature*. – 1999. – V. 400. – №. 6739. – P. 18-19.
- [11] Guillaume C. É. Recherches sur les aciers au nickel. Dilatations aux temperatures elevees; resistance electrique // *CR Acad. Sci.* – 1897. – V. 125. – №. 235. – P. 18.
- [12] Scheel K. Versuche ueber die ausdehnung fester koerper, insbesondere von quarz in richtung der hauptachse, platin, palladium und quarzglas bei der temperatur der fluessigen luft // *Verh. Deutsch. Phys. Ges.* – 1907. – V. 9. – P. 3-23.
- [13] Hummel F. A. Thermal expansion properties of natural Lithia minerals // *Footprints*. – 1948. – V. 20. – №. 2. – P. 3-11.
- [14] Hummel F. A. Thermal expansion properties of some synthetic lithia minerals // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1951. – V. 34. – №. 8. – P. 235-239.
- [15] Roy R., Agrawal D. K., McKinstry H. A. Very low thermal expansion coefficient materials // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1989. – V. 19. – №. 1. – P. 59-81.
- [16] Evans J. S. O. Negative thermal expansion materials // *J. Chem. Soc.* – 1999. – №. 19. – P. 3317-3326.

- [17] Sleight A. W. Compounds that contract on heating // *Inorg. Chem.* – 1998. – V. 37. – №. 12. – P. 2854-2860.
- [18] Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W. Negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 137. – №. 1. – P. 148-160.
- [19] Lightfoot P. et al. The widespread occurrence of negative thermal expansion in zeolites Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September 2000, University of Cambridge, UK // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – №. 1. – P. 212-216.
- [20] Margadonna S., Prassides K., Fitch A. N. Zero thermal expansion in a Prussian blue analogue // *JACS.* – 2004. – V. 126. – №. 47. – P. 15390-15391.
- [21] Dubbeldam D., Walton K. S., Ellis D. E., & Snurr R. Q. Exceptional negative thermal expansion in isorecticular metal–organic frameworks // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 119. – №. 24. – P. 4580-4583.
- [22] Lock N., Wu Y., Christensen M., Cameron L. J., Peterson V. K., Bridgeman A. J. & Iversen B. B. Elucidating negative thermal expansion in MOF-5 // *J. Phys. Chem. C.* – 2010. – V. 114. – №. 39. – P. 16181-16186.
- [23] Zhou H. L., Lin R. B., He C. T., Zhang Y. B., Feng N., Wang Q. & Chen, X. M. Direct visualization of a guest–triggered crystal deformation based on a flexible ultramicroporous framework // *Nat. Commun.* – 2013. – V. 4. – №. 1. – P. 1-8.
- [24] Tallentire S. E., Child F., Fall I., Vella-Zarb L., Evans I. R., Tucker M. G. & Evans J. S. Systematic and Controllable Negative, Zero, and Positive Thermal Expansion in Cubic $\text{Zr}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Mo}_2\text{O}_8$ // *JACS.* – 2013. – V. 135. – №. 34. – P. 12849-12856.
- [25] Greve B. K., Martin K. L., Lee P. L., Chupas P. J., Chapman K. W., & Wilkinson A. P. Pronounced negative thermal expansion from a simple structure: cubic ScF_3 // *JACS.* – 2010. – V. 132. – №. 44. – P. 15496-15498.
- [26] Attfield J. P. A fresh twist on shrinking materials // *Nature.* – 2011. – V. 480. – №. 7378. – P. 465-466.
- [27] Morelock C. R., Gallington L. C., Wilkinson A. P. Solid solubility, phase transitions, thermal expansion, and compressibility in $\text{Sc}_{1-x}\text{Al}_x\text{F}_3$ // *J. Solid State Chem.* – 2015. – V. 222. – P. 96–102.
- [28] Morelock C. R., Gallington L. C., Wilkinson A. P. Evolution of Negative Thermal Expansion and Phase Transitions in $\text{Sc}_{1-x}\text{Ti}_x\text{F}_3$ // *Chem. Mater.* – 2014. – V. 26. – №. 5. – P. 1936-1940.
- [29] Morelock C. R., C. R., Greve B. K., Gallington L. C., Chapman K. W., & Wilkinson A. P. Negative thermal expansion and compressibility of $\text{Sc}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_3$ ($x \leq 0.25$) // *J. Appl. Phys.* – 2013. – V. 114. – №. 21. – P. 213501.
- [30] Hu L., Chen J., Fan L., Ren Y., Rong Y., Pan Z. & Xing, X. Zero Thermal Expansion and Ferromagnetism in Cubic $\text{Sc}_{1-x}\text{M}_x\text{F}_3$ ($\text{M} = \text{Ga}, \text{Fe}$) over a Wide Temperature Range // *JACS.* – 2014. – V. 136. – №. 39. – P. 13566-13569.

- [31] Dove M. T., Heine V., Hammonds K. D. Rigid unit modes in framework silicates // *Mineral. Mag.* – 1995. – V. 59. – №. 397. – P. 629-639.
- [32] Tao J. Z., Sleight A. W. The role of rigid unit modes in negative thermal expansion // *J. Solid State Chem.* – 2003. – V. 173. – №. 2. – P. 442-448.
- [33] Miller W., Smith C. W., Mackenzie D. S., & Evans K. E. Negative thermal expansion: a review // *J. Mater. Sci.* – 2009. – V. 44. – №. 20. – P. 5441-5451.
- [34] Sleight A. W. Negative thermal expansion materials // *Curr. Opin. Solid. St. M.* – 1998. – V. 3. – №. 2. – P. 128-131.
- [35] Takenaka K. Negative thermal expansion materials: technological key for control of thermal expansion // *Sci. Technol. Adv. Mat.* – 2012.
- [36] Okada Y., Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 56. – №. 2. – P. 314-320.
- [37] Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W. Negative thermal expansion materials // *Physica B Condens. Matter.* – 1997. – V. 241. – P. 311-316.
- [38] Chatterji T., Hansen T. C., Brunelli M., & Henry P. F. Negative thermal expansion of ReO_3 in the extended temperature range // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. – V. 94. – №. 24. – P. 241902.
- [39] Suzuki T., Omote A. Zero thermal expansion in $(\text{Al}_{2x}(\text{HfMg})_{(1-x)}(\text{WO}_4)_3)$ // *JACS.* – 2006. – V. 89. – №. 2. – P. 691-693.
- [40] Hazen R. M., Prewitt C. T. Effects of temperature and pressure on interatomic distances in oxygen-based minerals // *Am. Mineral.* – 1977. – V. 62. – №. 3-4. – P. 309-315.
- [41] Brown I. D., Shannon R. D. Empirical bond-strength–bond-length curves for oxides // *Acta Crystallogr. A.* – 1973. – V. 29. – №. 3. – P. 266-282.
- [42] Tucker M. G., Goodwin A. L., Dove M. T., Keen D. A., Wells S. A., & Evans, J. S. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 : Mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – №. 25. – P. 255501.
- [43] Cruickshank D. W. J. Errors in bond lengths due to rotational oscillations of molecules // *Acta Crystallogr.* – 1956. – V. 9. – №. 9. – P. 757-758.
- [44] Gillery F. H., Bush E. A. Thermal Contraction of β -Eucryptite ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) by X-Ray and Dilatometer Methods // *JACS.* – 1959. – V. 42. – №. 4. – P. 175-177.
- [45] Ostertag W., Fischer G. R., Williams J. P. Thermal Expansion of Synthetic β -Spodumene and β -Spodumene—Silica Solid Solutions // *JACS.* – 1968. – V. 51. – №. 11. – P. 651-654.
- [46] Milberg M. E., Blair H. D. Thermal expansion of cordierite. [Room temperature to 1000/sup 0/C] // *JACS.* – 1977. – V. 60.
- [47] Sleight A. W. Thermal contraction // *Endeavour.* – 1995. – V. 19. – №. 2. – P. 64-68.

- [48] Chu C. N., Saka N., Suh N. P. Negative thermal expansion ceramics: a review // *Mater. Sci. Eng.* – 1987. – V. 95. – P. 303-308.
- [49] Wang B. S., Tong P., Sun Y. P., Luo X., Zhu X. B., Li G. & Da, J. M. Large magnetic entropy change near room temperature in antiperovskite Sn_xMn_3 // *EPL*. – 2009. – V. 85. – №. 4. – P. 47004.
- [50] Hao Y., Gao Y., Wang B., Qu J., Li Y., Hu J., & Deng J. Negative thermal expansion and magnetic properties of $\text{Y}_2\text{Al}_3\text{Fe}_{14-x}\text{Mn}_x$ compounds // *Appl. Phys. Lett.* – 2001. – V. 78. – №. 21. – P. 3277–3279.
- [51] Cao D., Bridges F., Kowach G. R., & Ramirez A. P. Correlated atomic motions in the negative thermal expansion material ZrW_2O_8 : a local structure study // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2003. – V. 68. – №. 1. – P. 014303.
- [52] Tucker M. G., Goodwin A. L., Dove M. T., Keen D. A., Wells S. A., & Evans J. S. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 : Mechanisms, rigid unit modes, and neutron total scattering // *Phys. Rev. Lett.* – 2005. – V. 95. – №. 25. – P. 255501.
- [53] Hazen R. M., Prewitt C. T. Effects of Temperature and Pressure on Interatomic Distances in Oxygen-Based Minerals // *Elastic Properties and Equations of State.* – 1988. – V. 26. – P. 407-413.
- [54] Goodwin A. L., Kepert C. J. Negative thermal expansion and low-frequency modes in cyanide-bridged framework materials // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – №. 14. – P. 140301.
- [55] Chapman K. W., Chupas P. J., Kepert C. J. Direct observation of a transverse vibrational mechanism for negative thermal expansion in $\text{Zn}(\text{CN})_2$: an atomic pair distribution function analysis // *JACS.* – 2005. – V. 127. – №. 44. – P. 15630-15636.
- [56] Williams D. J., Partin, D. E., Lincoln, F. J., Kouvetakis, J. & O'Keeffe, M. The disordered crystal structures of $\text{Zn}(\text{CN})_2$ and $\text{Ga}(\text{CN})_3$ // *J. Solid State Chem.* – 1997. – V. 134. – №. 1. – P. 164–169.
- [57] Graham J., Wadsley A. D., Weymouth J. H., & Williams L. S. A new ternary oxide, ZrW_2O_8 // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1959. – V. 42. №. – P. 570-570.
- [58] Chang L. L. Y., Scroger M. G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO_2 - WO_2 - WO_3 and HfO_2 - WO_2 - WO_3 // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1967. – V. 50. – №. 4. – P. 211–215.
- [59] Martinek C., Hummel F. A. Linear thermal expansion of three tungstates // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1968. – V. 51. – №. 4. – P. 227-228.
- [60] Auray M., Quarton M., Leblanc M. Zirconium tungstate // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1995. – V. 51. – №. 11. – P. 2210-2213.
- [61] Ernst G., Broholm, C., Kowach, G. R., & Ramirez, A. P. Phonon density of states and negative thermal expansion in ZrW_2O_8 // *Nature.* – 1998. – V. 396. – №. 6707. – P. 147-149.
- [62] Ramirez A. P., Kowach G. R. Large low temperature specific heat in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – V. 80. – №. 22. – P. 4903.
- [63] David W. I. F., Evans J. S. O., Sleight A. W. Direct evidence for a low-frequency phonon mode mechanism in the negative thermal expansion compound ZrW_2O_8 // *EPL.* – 1999. – V. 46. – №. 5. – P. 661.

- [64] Pryde A. K. A., Hammonds K. D., Dove M. T., Heine V., Gale J. D., & Warren M. C. Origin of the negative thermal expansion in and // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1996. – V. 8. – №. 50. – P. 10973.
- [65] Fleury P. A., Scott J. F., Worlock J. M. Soft Phonon Modes and the 110 K Phase Transition in SrTiO_3 // *Phys. Rev. Lett.* – 1968. – V. 21. – №. 1. – P. 16.
- [66] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
- [67] Evans J. S. O., David W. I. F., Sleight A. W. Structural investigation of the negative-thermal-expansion material ZrW_2O_8 // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 1999. – V. 55. – №. 3. – P. 333-340.
- [68] 'Expansion coefficient for Alsin® 99.7% alumina'. Multilab-Ltd., Newcastle-Upon-Tyne, 1999.
- [69] Okada Y., Tokumaru Y. Precise determination of lattice parameter and thermal expansion coefficient of silicon between 300 and 1500 K // *J. Appl. Phys.* – 1984. – V. 56. – №. 2. – P. 314-320.
- [70] Evans J. S. O., Mary T. A., Vogt T., Subramanian M. A., & Sleight A. W. Negative thermal expansion in ZrW_2O_8 and HfW_2O_8 // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – №. 12. – P. 2809-2823.
- [71] Yamamura Y., Masago K., Kato M., & Tsuji T. Comprehensive Interpretation of a Substitution Effect on an Order-Disorder Phase Transition in $\text{A}_{1-x}\text{M}_x\text{W}_2\text{O}_8-y$ (A = Zr, Hf; M = Trivalent Cations) and Other ZrW_2O_8 -Based Solid Solutions // *J. Phys. Chem. B.* – 2007. – V. 111. – №. 34. – P. 10118-10122.
- [72] Arvanitidis J., Papagelis K., Margadonna S., Prassides K., & Fitch A. N. Temperature-induced valence transition and associated lattice collapse in samarium fulleride // *Nature.* – 2003. – V. 425. – №. 6958. – P. 599-602.
- [73] Arvanitidis J., Papagelis K., Margadonna S., & Prassides K. Lattice collapse in mixed-valence samarium fulleride $\text{Sm}_{2.75}\text{C}_{60}$ at high pressure // *Dalton Trans.* – 2004. – №. 19. – P. 3144-3146.
- [74] Margadonna S., Arvanitidis J., Papagelis K., & Prassides K. Negative thermal expansion in the mixed valence ytterbium fulleride, $\text{Yb}_{2.75}\text{C}_{60}$ // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – №. 17. – P. 4474-4478.
- [75] Azuma M., Chen W. T., Seki H., Czapski M., Olga S., Oka K., & Ishiwata S. Colossal negative thermal expansion in BiNiO_3 induced by intermetallic charge transfer // *Nature communications.* – 2011. – V. 2. – №. 1. – P. 1-5.
- [76] Long Y. W., Hayashi N., Saito, T., Azuma, M., Muranaka, S., & Shimakawa, Y. Temperature-induced A–B intersite charge transfer in an A-site-ordered $\text{LaCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ perovskite // *Nature.* – 2009. – V. 458. – №. 7234. – P. 60-63.
- [77] Long Y., Shimakawa Y. Intermetallic charge transfer between A-site Cu and B-site Fe in A-site-ordered double perovskites // *New J. Phys.* – 2010. – V. 12. – №. 6. – P. 063029.
- [78] Shannon R. D. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* – 1976. – P.751-767.
- [79] Evans J. S. O., Mary T. A. Structural phase transitions and negative thermal expansion in $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ // *Int. J. Inorg. Mater.* – 2000. – V. 2. – №. 1. – P. 143-151.
- [80] Gupta M. K., Mittal R., Chaplot S. L. Negative thermal expansion behavior in orthorhombic $\text{Sc}_2(\text{MoO}_4)_3$ and $\text{Sc}_2(\text{WO}_4)_3$ // *J. Appl. Phys.* – 2019. – V. 126. – №. 12. – P. 125114.

- [81] Xu G. F., Liu Q. Q., Yang J., Sun X. J., & Cheng X. N. Study on the synthesis of $\text{Al}_2\text{W}_2\text{MoO}_{12}$ by a simple stearic acid route and its negative thermal expansion property // *Ceram. Int.* – 2009. – V. 35. – №. 8. – P. 3131-3134.
- [82] Hayase M., Shiga M., Nakamura Y. Spontaneous volume magnetostriction and lattice constant of face-centered cubic Fe-Ni and Ni-Cu alloys // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1973. – V. 34. – №. 4. – P. 925-933.
- [83] Kussmann A., von Rittberg G. Study of Transformations in System Platinum–Iron // *Z. Metallkd.* – 1950. – V. 41. – №. 12. – P. 470-477.
- [84] Sumiyama K., Shiga M., Morioka M., & Nakamura Y. Characteristic magnetovolume effects in Invar type Fe-Pt alloys // *J. Phys. F: Met. Phys.* – 1979. – V. 9. – №. 8. – P. 1665.
- [85] Fukamichi K., Saito H. The Anomalous Behavior of Thermal Expansion of Some Cr-Base Solid Solution Alloys, and Non-Ferromagnetic Invar Alloys // *AIP Conf. Proc.* – 1974. – V. 17. – №. 1. – P. 45-55.
- [86] Wasserman E. F. Invar: Moment-volume instabilities in transition metals and alloys // *Handbook of Ferromagnetic Materials.* – 1990. – V. 5. – P. 237-322.
- [87] Takahashi Y., Nakano H. Magnetovolume effect of itinerant electron ferromagnets // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2005. – V. 18. – №. 2. – P. 521.
- [88] Xu C. H., Wang, C. Z., Chan, C. T., & Ho, K. M. Theory of the thermal expansion of Si and diamond // *Phys. Rev. B.* – 1991. – V. 43. – №. 6. – P. 5024.
- [89] Leszczynski M., Pluzhnikov, V. B., Czopnik, A., Bak-Misiuk, J., & Slupinski, T. Thermal expansion of GaAs: Te and AlGaAs: Te at low temperatures // *J. Appl. Phys.* – 1997. – V. 82. – №. 9. – P. 4678-4680.
- [90] Qi T. F., Korneta O. B., Parkin S., De Long L. E., Schlottmann P., & Cao G. Negative volume thermal expansion via orbital and magnetic orders in $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ ($0 < x < 0.13$) // *Phys. Rev. Lett.* – 2010. – V. 105. – №. 17. – P. 177203.
- [91] Qi T. F., Korneta O. B., Parkin S., Hu J., & Cao G. Magnetic and orbital orders coupled to negative thermal expansion in mott insulators $\text{Ca}_2\text{Ru}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M= Mn and Fe) // *Phys. Rev. B.* – 2012. – V. 85. – №. 16. – P. 165143.
- [92] Anshukova N. V., Bulychev B. M., Golovashkin A. I., Ivanova L. I., Krynetskii I. B., Minakov A. A., & Rusakov, A. P. Anomalous low-temperature behavior of the thermal characteristics of MgB_2 // *J. Exp. Theor. Phys.* – 2003. – V. 97. – №. 1. – P. 70-77.
- [93] Neumeier J. J., Tomita T., Debessai M., Schilling J. S., Barnes P. W., Hinks D. G., & Jorgensen J. D. Negative thermal expansion of MgB_2 in the superconducting state and anomalous behavior of the bulk Grüneisen function // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 72. – №. 22. – P. 220505.
- [94] Bud'ko S. L., Ni N., Nandi S., Schmiedeshoff G. M., & Canfield P. C. Thermal expansion and anisotropic pressure derivatives of T_c in Ba $(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ single crystals // *Phys. Rev. B.* – 2009. – V. 79. – №. 5. – P. 054525.

- [95] Margadonna S., Prassides K., Chondroudi M., Salvador J. R., & Kanatzidis, M. G. Temperature-induced abrupt volume inflation in the mixed-valence ternary Zintl phase $\text{Yb}_8\text{Ge}_3\text{Sb}_5$ // *Chem. Commun.* – 2005. – №. 46. – P. 5754-5756.
- [96] Korthuis V., Khosrovani, N., Sleight A. W., Roberts N., Dupree R., & Warren W. J. Negative thermal expansion and phase transitions in the $\text{ZrV}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ series // *Chem. Mater.* – 1995. – V. 7. – №. 2. – P. 412-417.
- [97] Evans J. S. O., Mary T. A., Sleight A. W. Negative thermal expansion in a large molybdate and tungstate family // *J. Solid State Chem.* – 1997. – P. 580-583.
- [98] Readman J. E., Lister S. E., Peters L., Wright, J., & Evans J. S. Direct synthesis of cubic ZrMo_2O_8 followed by ultrafast in situ powder diffraction // *JACS.* – 2009. – V. 131. – №. 48. – P. 17560-17562.
- [99] Jorgensen J. D., Hu Z., Short S., Sleight A. W., & Evans J. S. O. Pressure-induced cubic-to-orthorhombic phase transformation in the negative thermal expansion material HfW_2O_8 // *J. Appl. Phys.* – 2001. – V. 89. – №. 6. – P. 3184-3188.
- [100] Hu Z., J. D., Teslic S., Short S., Argyriou D. N., Evans J. S. O., & Sleight, A. W. Pressure-induced phase transformation in ZrW_2O_8 — compressibility and thermal expansion of the orthorhombic phase // *Phys. B: Condens. Matter.* – 1997. – V. 241. – P. 370-372.
- [101] Varga T., Wilkinson A. P., Lind C., Bassett W. A., & Zha C. S. High pressure synchrotron X-ray powder diffraction study of $\text{Sc}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ and $\text{Al}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2005. – V. 17. – №. 27. – P. 4271.
- [102] Varga T., Wilkinson A. P., Lind C., Bassett W. A., & Zha C. S. In situ high-pressure synchrotron X-ray diffraction study of $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ at up to 10 GPa // *Phys. Rev. B.* – 2005. – V. 71. – №. 21. – P. 214106.
- [103] Mukherjee G. D., Vijaykumar V., Achary S. N., Tyagi A. K., & Godwal B. K. Phase transitions in $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$: high pressure investigations of low frequency dielectric constant and crystal structure // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2004. – V. 16. – №. 41. – P. 7321.
- [104] Duan N., Kameswari U., Sleight A. W. Further contraction of ZrW_2O_8 // *JACS.* – 1999. – V. 121. – №. 44. – P. 10432-10433.
- [105] C. Lind. Negative Thermal Expansion Materials Related to Cubic Zirconium Tungstate. PhD. Dissertation, USA, GA, Atlanta, Georgia Institute of Technology, 2001.
- [106] Tran K. D., Groshens T. J., Nelson J. G. Fabrication of near-zero thermal expansion $(\text{Fe}_x\text{Sc}_{1-x})_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}\text{-MoO}_3$ ceramic composite using the reaction sintering process // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2001. – V. 303. – №. 1-2. – P. 234-240.
- [107] Watanabe H., Tani J., Kido H., & Mizuuchi K. Thermal expansion and mechanical properties of pure magnesium containing zirconium tungsten phosphate particles with negative thermal expansion // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2008. – V. 494. – №. 1-2. – P. 291-298.

- [108] Ding L., Wang C., Na Y., Chu L., & Yan J. Preparation and near zero thermal expansion property of $Mn_3Cu_{0.5}A_{0.5}N$ ($A = Ni, Sn$)/Cu composites // *Scr. Mater.* – 2011. – V. 65. – №. 8. – P. 687-690.
- [109] Xiao X., Zhou W., Liu X., Chao M., Li Y., Zhang N., & Liang E. Electrical properties of Al–ZrMgMo₃O₁₂ with controllable thermal expansion // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – №. 2. – P. 2361-2366.
- [110] Liu Q., Fan C., Wu G., Zhao Y., Sun X., Cheng X., & Hu Y. In-situ synthesis of Sc₂W₃O₁₂/YSZ ceramic composites with controllable thermal expansion // *Ceram. Int.* – 2015. – V. 41. – №. 6. – P. 8267-8271.
- [111] Chang L. L. Y., Scroger M. G., Phillips B. Condensed phase relations in the systems ZrO₂-WO₂-WO₃ and HfO₂-WO₂-WO₃ // *JACS.* – 1967. – V. 50. – №. 4. – P. 211–215.
- [112] Hashimoto T., Katsube T., Morito Y. Observation of two kinds of phase transitions of ZrW₂O₈ by power-compensated differential scanning calorimetry and high-temperature X-ray diffraction // *Solid State Commun.* – 2000. – V. 116. – №. 3. – P. 129–132.
- [113] Chen J. C., Huang, G. C., Hu, C., & Weng, J. P. Synthesis of negative-thermal-expansion ZrW₂O₈ substrates // *Scripta Mater.* – 2003. – V. 49. – №. 3. – P. 261–266.
- [114] Sun L., Sneller A., Kwon P. ZrW₂O₈-containing composites with near-zero coefficient of thermal expansion fabricated by various methods: Comparison and optimization // *Compos. Sci. Technol.* – 2008. – V. 68. – №. 15–16. – P. 3425–3430.
- [115] Guo X. Y., Fan, C. Z., Liu, X. S., Song, W. B., Cheng, C. X., Liang, E. J., & Yuan, B. (Rapid In Situ Reactive Sintering and Properties of ZrO₂-ZrW₂O₈ Composites // *Adv. Mat. Res.* – 2012. – V. 535. – P. 42–46.
- [116] Xu J., Lind, C., Wilkinson, A. P., & Pattanaik, S. X-ray Diffraction and X-ray Absorption Spectroscopy Studies of Sol-Gel-Processed Zirconium Titanates // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – №. 11. – P. 3347–3355.
- [117] Sato M., Warne-Lang, V., Kadowaki, Y., Katayama, N., Okamoto, Y., & Takenaka, K. Sol-gel synthesis of doped Cu₂V₂O₇ fine particles showing giant negative thermal expansion // *AIP Advances.* – 2020. – V. 10. – №. 7. – P. 075207.
- [118] De Buysser K., Smet, P. F., Schoofs, B., Bruneel, E., Poelman, D., Hoste, S., & Van Driessche, I. Aqueous sol-gel processing of precursor oxides for ZrW₂O₈ synthesis // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2007. – V. 43. – №. 3. – P. 347–353.
- [119] Xing Q., Xing, X., Yu, R., Du, L., Meng, J., Luo, J., & Liu, G. Single crystal growth of ZrW₂O₈ by hydrothermal route // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 283. – №. 1–2. – P. 208–214.
- [120] Kozy L. C., Tahir, M. N., Lind, C., & Tremel, W. Particle size and morphology control of the negative thermal expansion material cubic zirconium tungstate // *J. Mater. Chem.* – 2009. – V. 19. – №. 18. – P. 2760–2765.

- [121] Sleight A. W. Isotropic negative thermal expansion // *Annu. Rev. Mater. Sci.* – 1998. – V. 28. – №. 1. – P. 29–43.
- [122] Darr J. A., Zhang, J., Makwana, N. M., & Weng, X. Continuous hydrothermal synthesis of inorganic nanoparticles: applications and future directions // *Chem. Rev.* – 2017. – V. 117. – №. 17. – P. 11125–11238.
- [123] Sahoo P. P., Sumithra, S., Madras, G., & Row, T. G. Synthesis, structure and photocatalytic properties of β -ZrMo₂O₈ // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – V. 32. – №. 3. – P. 337–342.
- [124] Sahoo P. P., Madras G., Guru Row T. N. Synthesis, characterization, and photocatalytic properties of ZrMo₂O₈ // *J. Phys. Chem.* – 2009. – V. 113. – №. 24. – P. 10661–10666.
- [125] Auray M., Quarton M., Tarte P. New structure of high-temperature zirconium molybdate // *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* – 1986. – V. 42. – №. 3. – P. 257–259.
- [126] Allen S., Warmingham, N. R., Gover, R. K., & Evans, J. S. Synthesis, structure and thermal contraction of a new low-temperature polymorph of ZrMo₂O₈ // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – №. 18. – P. 3406–3410.
- [127] Clearfield A., Blessing R. H. The preparation and crystal structure of a basic zirconium molybdate and its relationship to ion exchange gels // *J. Inorg. Nucl. Chem.* – 1972. – V. 34. – №. 8. – P. 2643–2663.
- [128] Lind, C., Wilkinson, A. P., Rawn, C. J., & Payzant, E. A. Preparation of the negative thermal expansion material cubic ZrMo₂O₈ // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – №. 12. – P. 3354–3359.
- [129] Closmann C., Sleight A. W., Haygarth J. C. Low-Temperature Synthesis of ZrW₂O₈ and Mo-Substituted ZrW₂O₈ // *J. Solid State Chem.* – 1998. – V. 139. – №. 2. – P. 424–426.
- [130] Yang J., Liu, Q., Sun, X., Xu, G., & Cheng, X. Synthesis of negative thermal expansion materials ZrW_{2-x}Mo_xO₈ (0 ≤ x ≤ 2) using hydrothermal method // *Ceram. Int.* – 2009. – V. 35. – №. 1. – P. 441–445.
- [131] Huang L., Xiao, Q. G., Ma, H., Li, G. B., Liao, F. H., Qi, C. M., & Zhao, X. H. (Phase Behaviors of the ZrW_{2-x}Mo_xO₈ (x= 0.2–2.0) System and the Preparation of an Mo-Rich Cubic Phase // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2005. – V. 2005. – №. 22. – P. 4521–4526.
- [132] Ahmad M. I., Lindley K., Akinc M. Hydrothermal Synthesis of ZrW_{2- δ} Mo _{δ} O₈ (δ = 0–0.91) and its α → β Transformation // *JACS.* – 2011. – V. 94. – №. 8. – P. 2619–2624.
- [133] Rayner M. K. Pretreatment of TiO₂-supported Fe, Co and Ru catalysts: an in situ powder diffraction study: дис. – 2011.
- [134] Grzechnik A., Crichton, W. A., Syassen, K., Adler, P., & Mezouar, M. A new polymorph of ZrW₂O₈ synthesized at high pressures and high temperatures // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – №. 11. – P. 4255–4259.
- [135] Tucker M. G., Keen, D. A., Evans, J. S., & Dove, M. T. (Local structure in ZrW₂O₈ from neutron total scattering // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2007. – V. 19. – №. 33. – P. 335215.

- [136] Wilkinson A. P., Lind C., Pattanaik S. A New Polymorph of ZrW_2O_8 Prepared Using Nonhydrolytic Sol–Gel Chemistry // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – №. 1. – P. 101–108.
- [137] Evans J. S. O., Hu, Z., Jorgensen, J. D., Argyriou, D. N., Short, S., & Sleight, A. W. Compressibility, phase transitions, and oxygen migration in zirconium tungstate, ZrW_2O_8 // *Science.* – 1997. – V. 275. – №. 5296. – P. 61–65.
- [138] Evans J. S. O., Jorgensen, J. D., Short, S., David, W. I. F., Ibberson, R. M., & Sleight, A. W. Thermal expansion in the orthorhombic γ phase of ZrW_2O_8 // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 1999. – V. 60. – №. 21. – P. 14643.
- [139] Varga T., Wilkinson, A. P., Jupe, A. C., Lind, C., Bassett, W. A., & Zha, C. S. Pressure–induced amorphization of cubic ZrW_2O_8 studied in situ and ex situ by synchrotron x–ray diffraction and absorption // *Phys. Rev. B: Condens. Matter.* – 2005. – V. 72. – №. 2. – P. 024117.
- [140] Hampson M. R. Structure and dynamics in framework materials : дис. – Durham University, 2007.
- [141] Auray M., Quarton M., Tarte P. Crystal Data for Two Molybdates $M^{IV}(\text{MoO}_4)_2$ With $M^{IV} = \text{Zr, Hf}$ // *Powder Diffr.* – 1987. – V. 2. – №. 1. – P. 36–38.
- [142] Klevtsova R. F., Glinskaya, L. A., Zolotova, E. S., & Klevtsov, P. V. Crystal structure of zirconium molybdate $Zr(\text{MoO}_4)_2$ // *SPhD.* – 1989. – V. 34. – P. 185.
- [143] Lind C., VanDerveer, D. G., Wilkinson, A. P., Chen, J., Vaughan, M. T., & Weidner, D. J. New high–pressure form of the negative thermal expansion materials zirconium molybdate and hafnium molybdate // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13. – №. 2. – P. 487–490.
- [144] Lind C., Wilkinson, A. P., Hu, Z., Short, S., & Jorgensen, J. D. Synthesis and properties of the negative thermal expansion material cubic $ZrMo_2O_8$ // *Chem. Mater.* – 1998. – V. 10. – №. 9. – P. 2335–2337.
- [145] Allen S., Evans J. S. O. The kinetics of low–temperature oxygen migration in $ZrW\text{MoO}_8$ // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – №. 2. – P. 151–156.
- [146] Gallington L. C., Chapman, K. W., Morelock, C. R., Chupas, P. J., & Wilkinson, A. P. Orientational order–dependent thermal expansion and compressibility of ZrW_2O_8 and $ZrMo_2O_8$ // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2013. – V. 15. – №. 45. – P. 19665–19672.
- [147] Verdon C., Dunand D. C. High–temperature reactivity in the ZrW_2O_8 –Cu system // *Scripta Mater.* – 1997. – V. 36. – №. 9. – P. 1075–1080.
- [148] Holzer H., Dunand D. C. Phase transformation and thermal expansion of Cu/ZrW_2O_8 metal matrix composites // *J. Mater. Res.* – 1999. – V. 14. – №. 3. – P. 780–789.
- [149] Allen S., Ward, R. J., Hampson, M. R., Gover, R. K., & Evans, J. S. Structures and phase transitions of trigonal $ZrMo_2O_8$ and $HfMo_2O_8$ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2004. – V. 60. – №. 1. – P. 32–40.

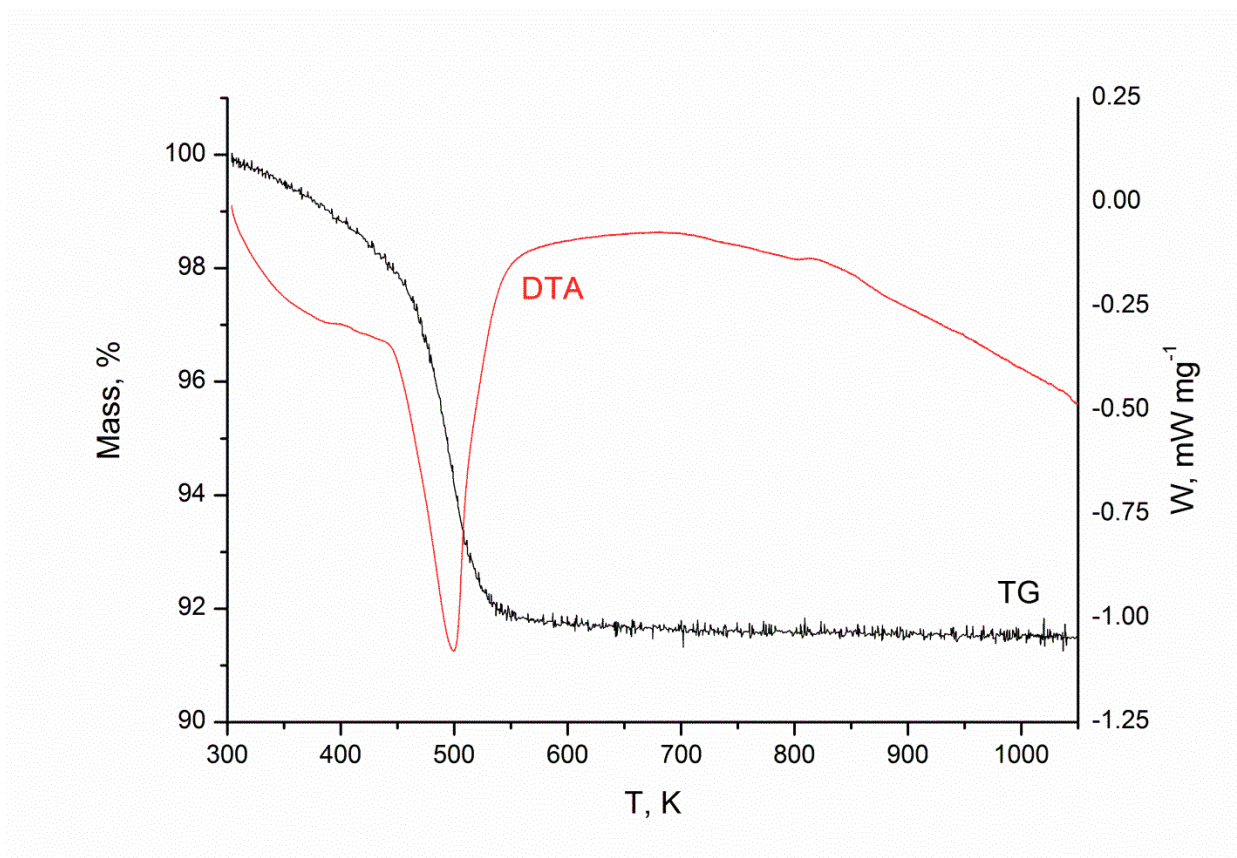
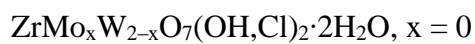
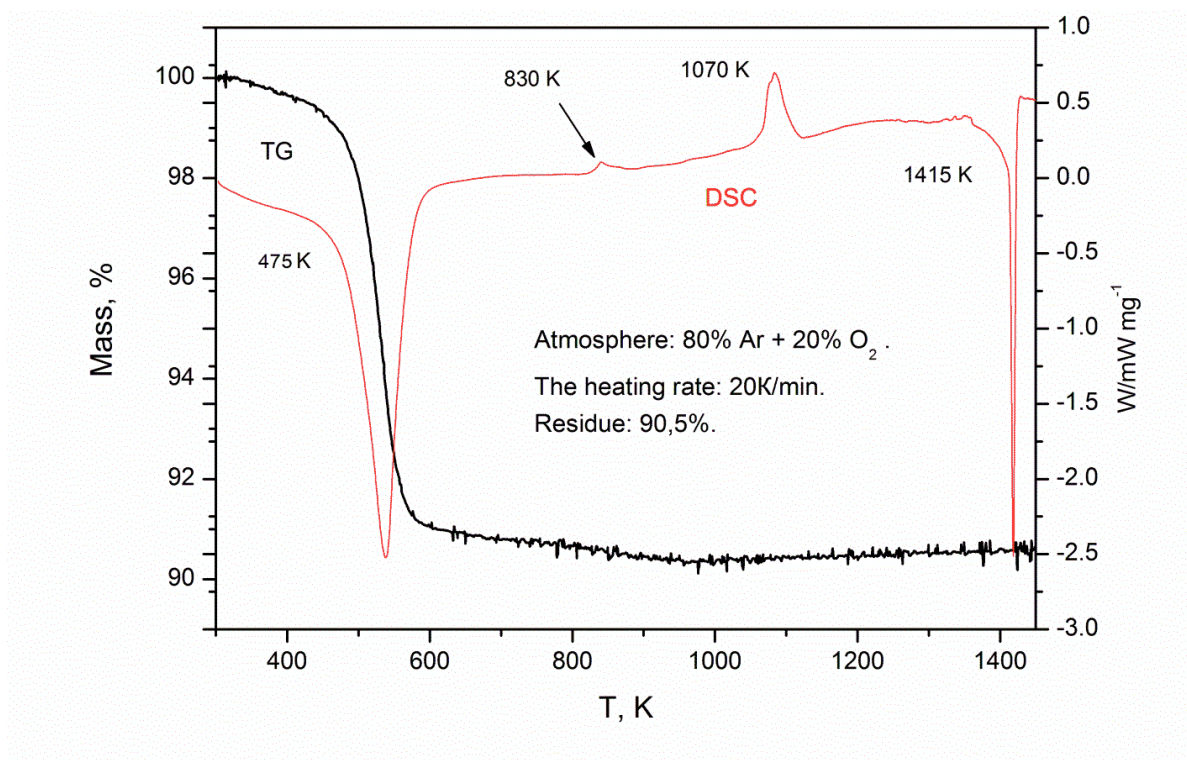
- [150] Krogh A. M. A., Carlson S. High-pressure structures of alpha- and delta-ZrMo₂O₈ // *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* – 2001. – V. 57. – №. Pt 1. – P. 20–26.
- [151] Shi Y., Chen, X., Han, J., Ma, H., Li, X., Yang, X., & Zhao, X. Phase transition behavior for ZrW_{2-x}Mo_xO₈ compositions at elevated temperatures // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – №. 8. – P. 2030–2035.
- [152] Yamamura Y., Tsuji, T., Saito, K., & Sorai, M. (Heat capacity and order–disorder phase transition in negative thermal expansion compound ZrW₂O₈ // *J. Chem. Thermodyn.* – 2004. – V. 36. – №. 6. – P. 525–531.
- [153] Lind C., Wilkinson, A. P., Rawn, C. J., & Payzant, E. A. Preparation of the negative thermal expansion material cubic ZrMo₂O₈ // *J. Mater. Chem.* – 2001. – V. 11. – №. 12. – P. 3354–3359.
- [154] Lide D. R. (ed.). *CRC handbook of chemistry and physics.* – CRC press, 2004. – V. 85.
- [155] Tani J., Kimura, H., Hirota, K., & Kido, H. Thermal expansion and mechanical properties of phenolic resin/ZrW₂O₈ composites // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2007. – V. 106. – №. 5. – P. 3343–3347.
- [156] Chu X., Huang, R., Yang, H., Wu, Z., Lu, J., Zhou, Y., & Li, L. The cryogenic thermal expansion and mechanical properties of plasma modified ZrW₂O₈ reinforced epoxy // *Mater. Sci. Eng., A.* – 2011. – V. 528. – №. 9. – P. 3367–3374.
- [157] Sullivan L. M., Lukehart C. M. Zirconium tungstate (ZrW₂O₈)/polyimide nanocomposites exhibiting reduced coefficient of thermal expansion // *Chem. Mater.* – 2005. – V. 17. – №. 8. – P. 2136–2141.
- [158] Sharma G. R., Coleman M. R., Lind C. Polyimide nanocomposites for tunable coefficient of thermal expansion // *Proceedings of the 40th International SAMPE Technical Conference.* – 2008.
- [159] Zhang J., Guo Y., Zhu Z. Study on Cu/ZrW₂O₈ composite layers prepared by co-electrodeposition // *Integr. Ferroelectr.* – 2018. – V. 189. – №. 1. – P. 15–23.
- [160] Matsumoto A., Kobayashi, K., Nishio, T., & Ozaki, K. Fabrication and thermal expansion of Al–ZrW₂O₈ composites by pulse current sintering process // *In: Materials Science Forum.* – Trans Tech Publications Ltd, 2003. – V. 426. – P. 2279–2284.
- [161] Yan X., Cheng, X., Xu, G., Wang, C., Sun, S., & Riedel, R. Preparation and thermal properties of zirconium tungstate/copper composites // *Materialwiss. Werkst.* – 2008. – V. 39. – №. 9. – P. 649–653.
- [162] Wu Y., Wang, M., Chen, Z., Ma, N., & Wang, H. The effect of phase transformation on the thermal expansion property in Al/ZrW₂O₈ composites // *J. Mater. Sci.* – 2013. – V. 48. – №. 7. – P. 2928–2933.
- [163] Yang X., Cheng, X., Yan, X., Yang, J., Fu, T., & Qiu, J. Synthesis of ZrO₂/ZrW₂O₈ composites with low thermal expansion // *Compos. Sci. Technol.* – 2007. – V. 67. – №. 6. – P. 1167–1171.
- [164] De Buysser K., Lommens, P., De Meyer, C., Bruneel, E., Hoste, S., & Van Driessche, I. ZrO₂–ZrW₂O₈ composites with tailor-made thermal expansion // *Ceram. - Silik.* – 2004. – V. 48. – №. 4. – P. 139–144.

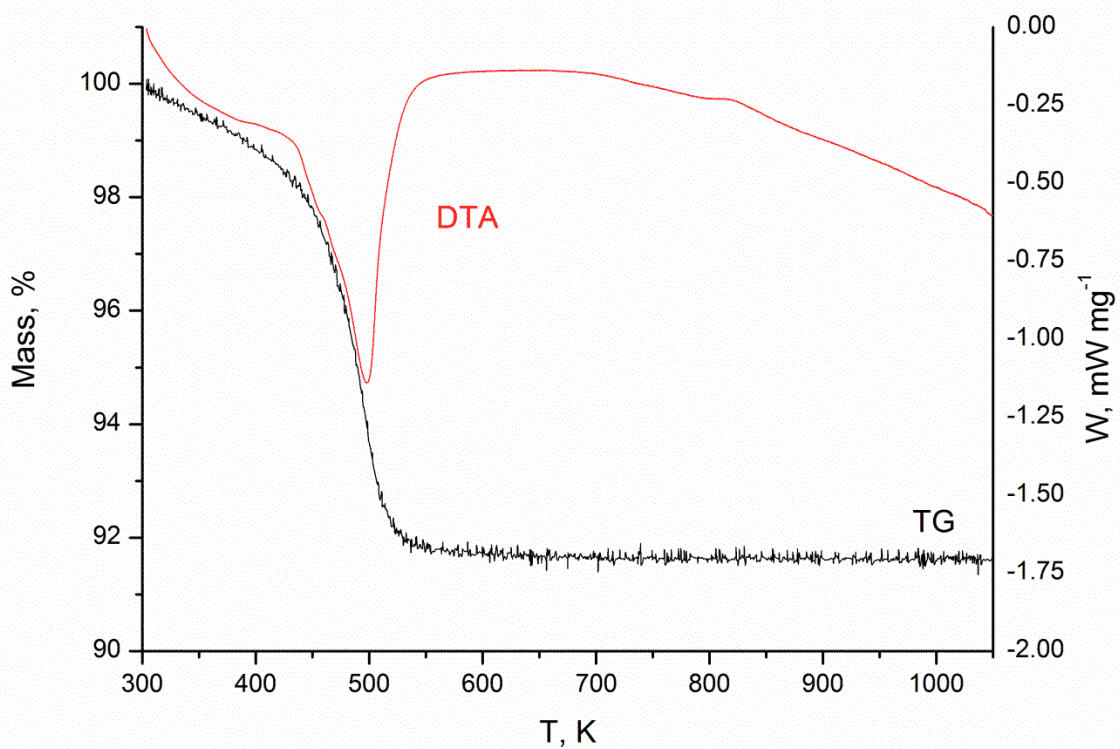
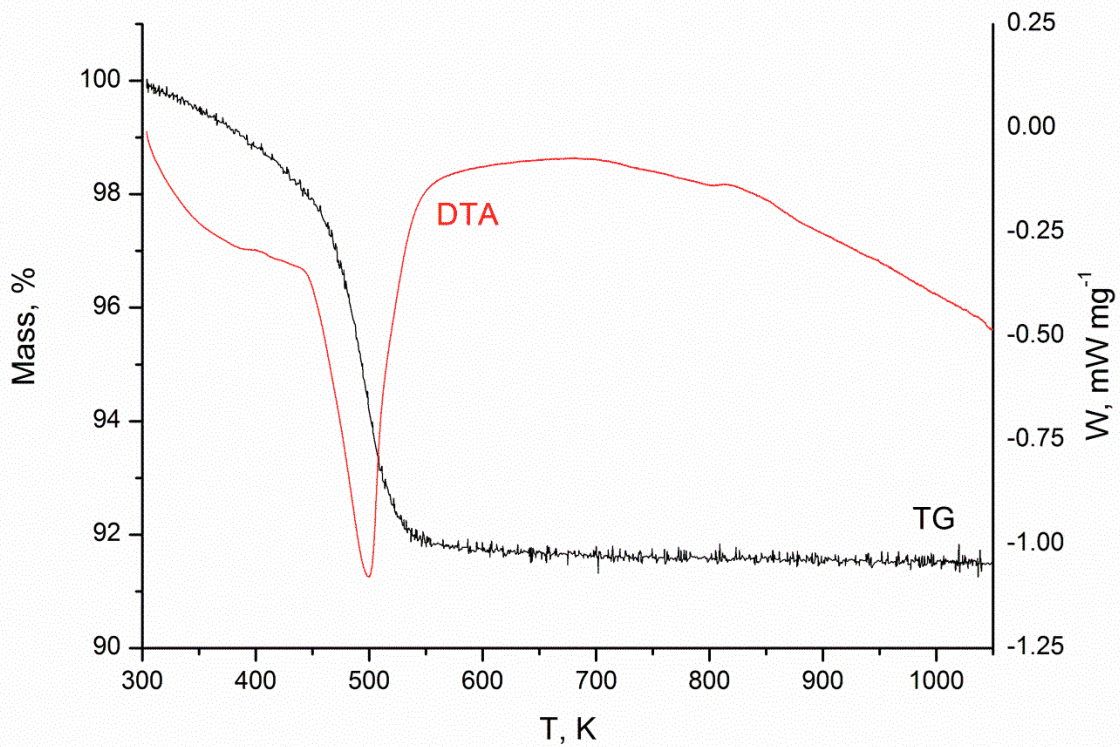
- [165] Kofteros M., Rodriguez, S., Tandon, V., & Murr, L. E. A preliminary study of thermal expansion compensation in cement by ZrW_2O_8 additions // *Scripta Mater.* – 2001. – V. 45. – №. 4. – P. 369–374.
- [166] Balch D. K., Dunand D. C. Copper–zirconium tungstate composites exhibiting low and negative thermal expansion influenced by reinforcement phase transformations // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2004. – V. 35. – №. 13. – P. 1159–1165.
- [167] Yilmaz S., Dunand D. C. Finite–element analysis of thermal expansion and thermal mismatch stresses in a Cu–60vol% ZrW_2O_8 composite // *Compos. Sci. Technol.* – 2004. – V. 64. – №. 12. – P. 1895–1898.
- [168] Yilmaz S. Phase transformations in thermally cycled Cu/ ZrW_2O_8 composites investigated by synchrotron x–ray diffraction // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2001. – V. 14. – №. 3. – P. 365.
- [169] Yilmaz S. Thermal mismatch stress development in Cu– ZrW_2O_8 composite investigated by synchrotron X–ray diffraction // *Compos. Sci. Technol.* – 2002. – V. 62. – №. 14. – P. 1835–1839.
- [170] E. Niwa, S. Wakamiko, T. Ichikawa. Preparation of dense ZrO_2/ZrW_2O_8 consintered ceramics with controlled thermal expansion coefficients. // *J. Ceram. Soc. Jpn.* – 2004. – V. 112. – P. 271 – 275.
- [171] Бакунов В.С. Керамика из высокоогнеупорных окислов / Под. ред. В.С. Бакунов, В.Л. Балкевич, А.С. Власов. – М.: Металлургия. – 1977. – 346 с.
- [171] Evdokov, O., Titov, V., Tolochko, B. and Sharafutdinov, M. In situ time–resolved diffractometry at SSTRC, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. – 2009. – V. 603. – N 1–2. –P. 194–195
- [172] Aulchenko, V, Evdokov, O., Kutovenko, V., Pirogov, B., Sharafutdinov, M., Titov, V., Tolochko, B., Vasiljev, A., Zhogin, I., Zhulanov, V. One–coordinate X–ray detector OD–3 M. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers Detectors and Associated Equipment. – 2009. –V. 603. –P.76–79
- [173] 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.
- [174] 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.
- [175] Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Pressure induced change in the $ZrWMoO_8$ // *Mater. Today: Proceedings.* – 2020.
- [176] Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, 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.

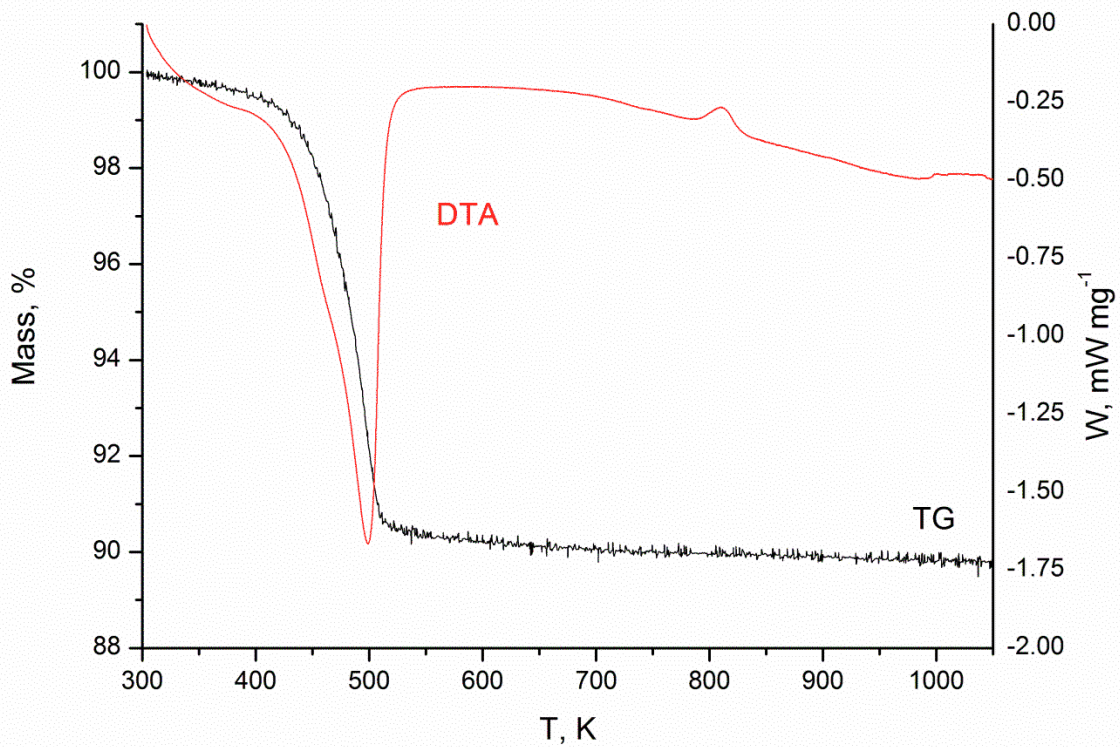
- [177] Petrushina M. Y., Dedova, E. S., Yusenko, K. V., Portnyagin, A. S., Papynov, E. K., Filatov, E. Y., & Gubanov, A. I. Effect of temperature and pressure on mixed oxide solid solutions // Inorg. Chem. Commun. – 2020. – V. 117. – P. 107965.
- [178] Dedova E. S., Shadrin, V. S., Petrushina, M. Y., & 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.
- [179] 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.
- [180] Achary, S., Mukherjee, G., Tyagi, A. and Vaidya, S. Preparation, thermal expansion, high pressure and high temperature behavior of $Al_2(WO_4)_3$ // J. Mater. Sci. – 2002. –37. – N 12. –P. 2501–2509.

ПРИЛОЖЕНИЯ

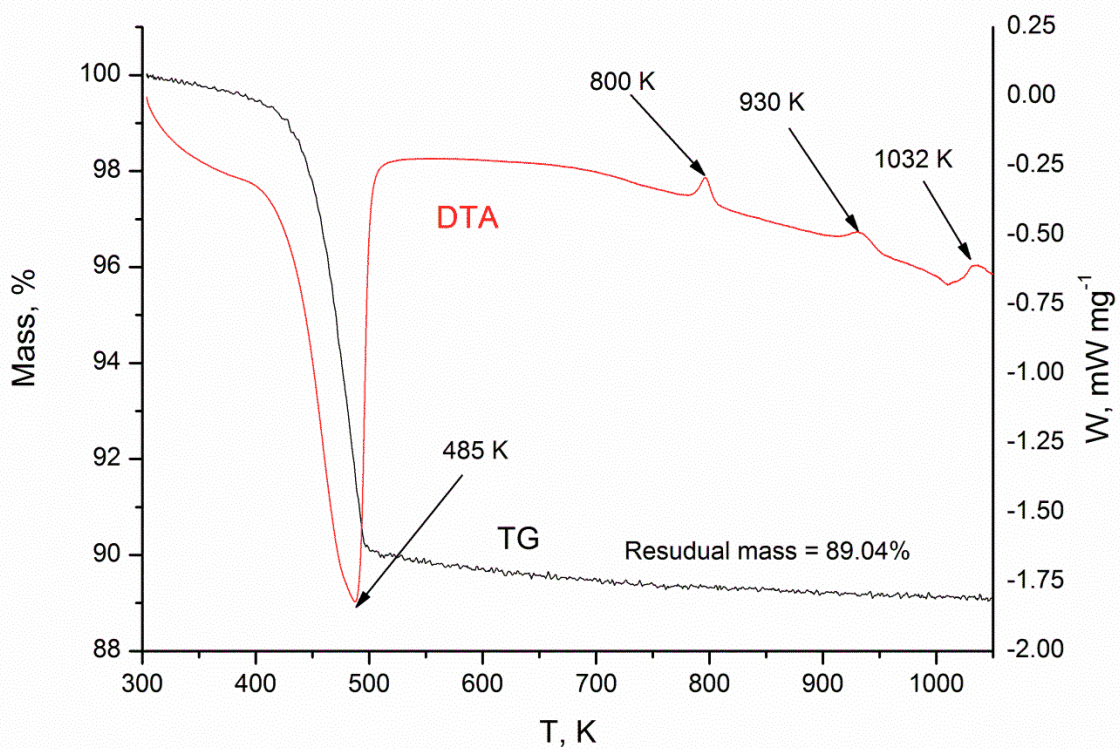
Приложение 1. Термограммы системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ ($0 \leq x \leq 2$)



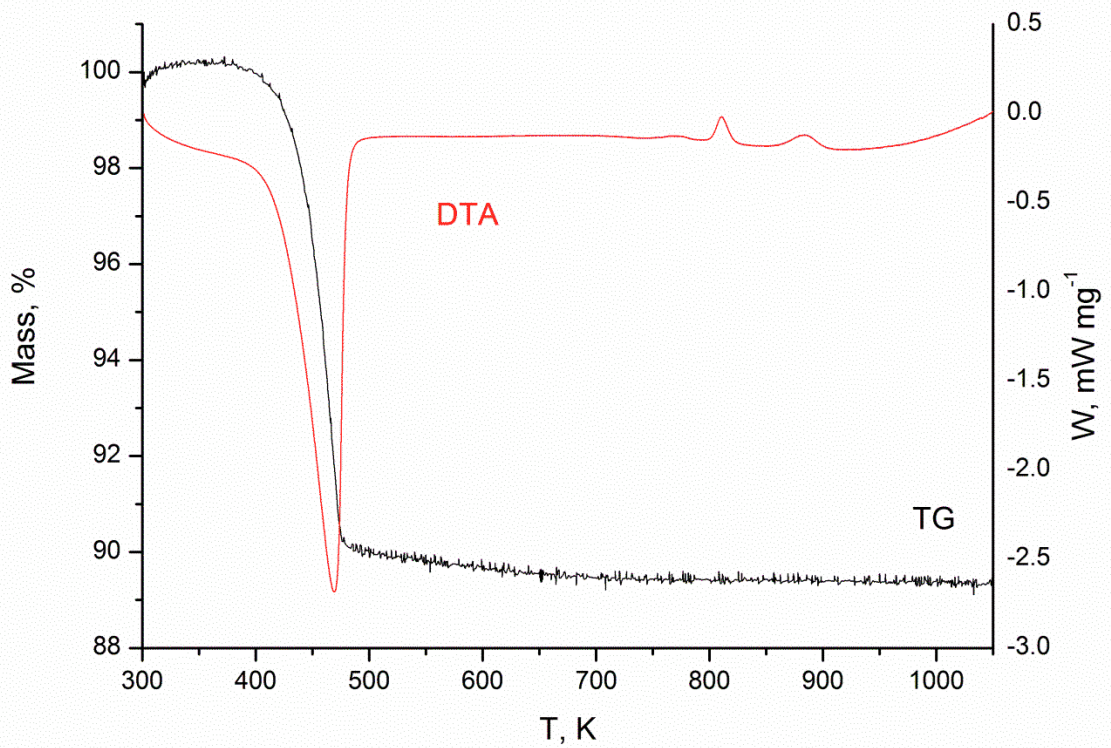
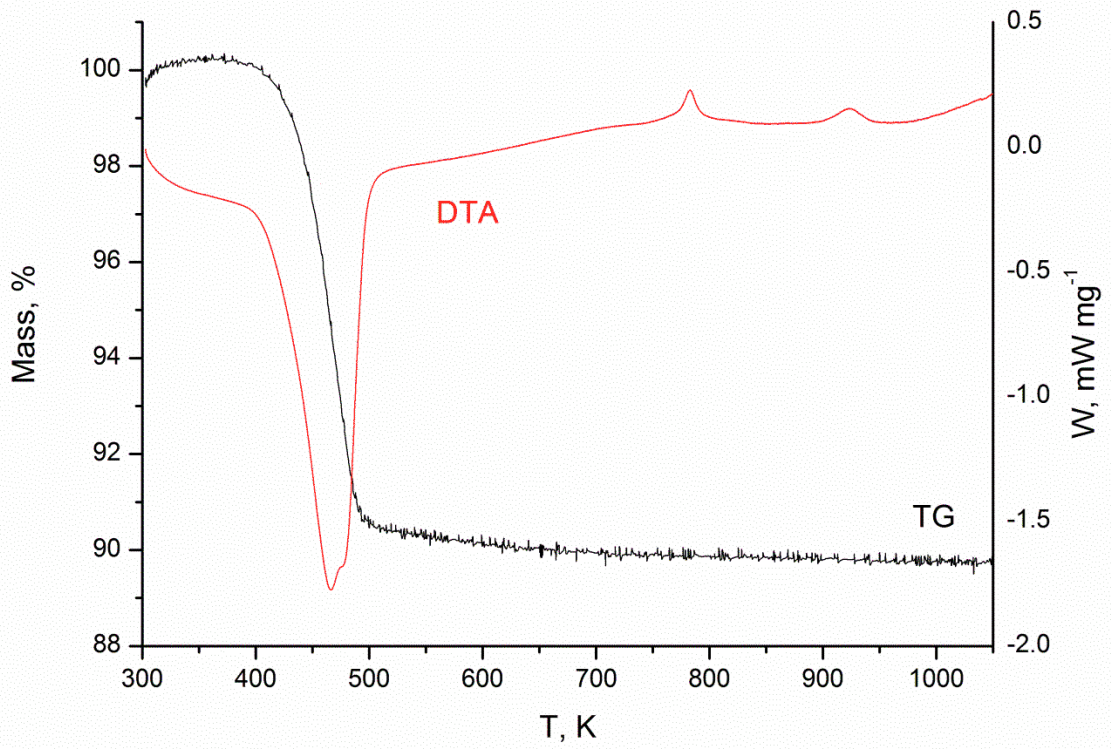


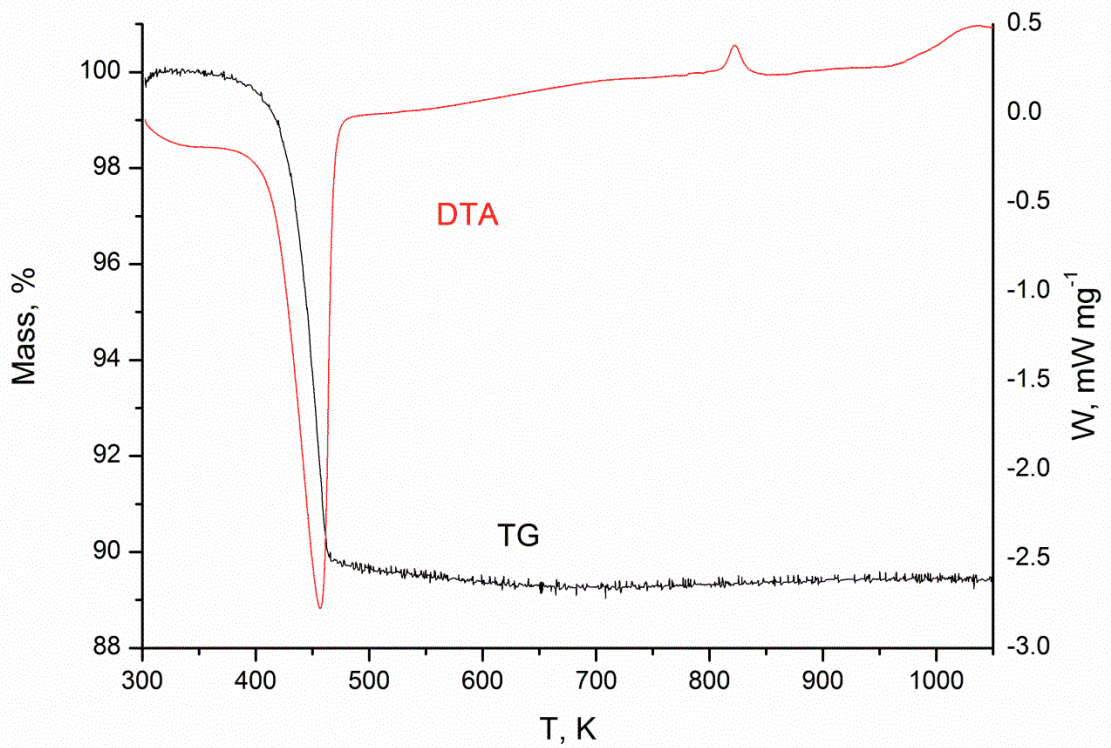
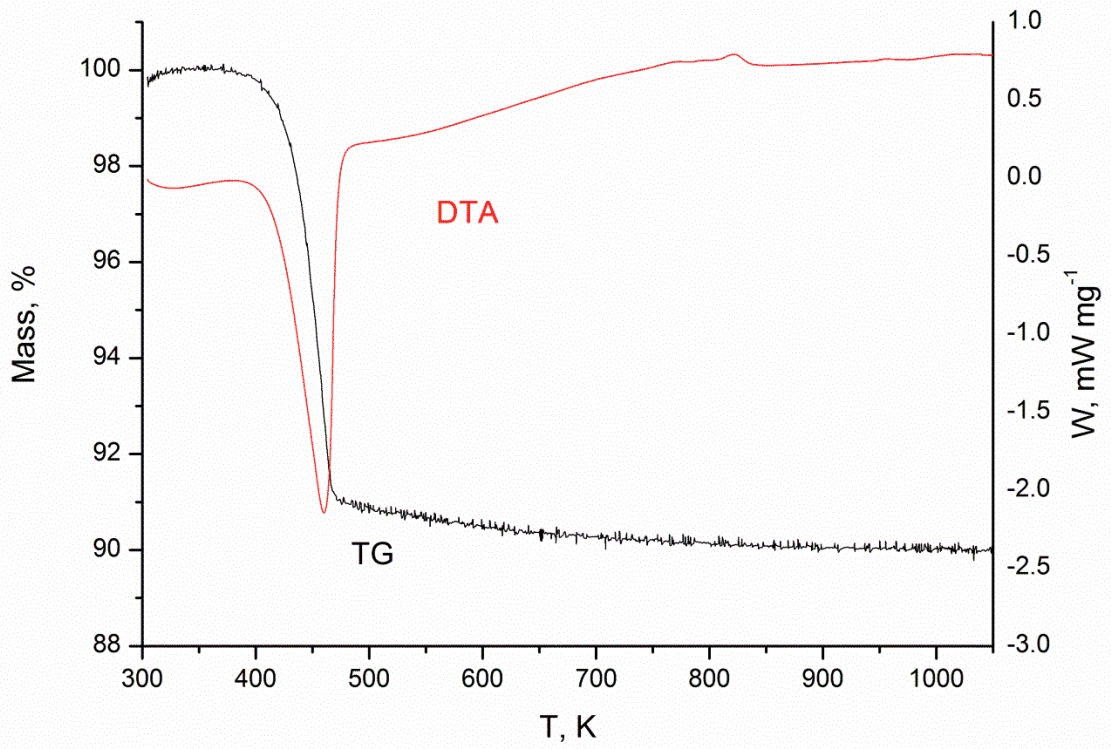


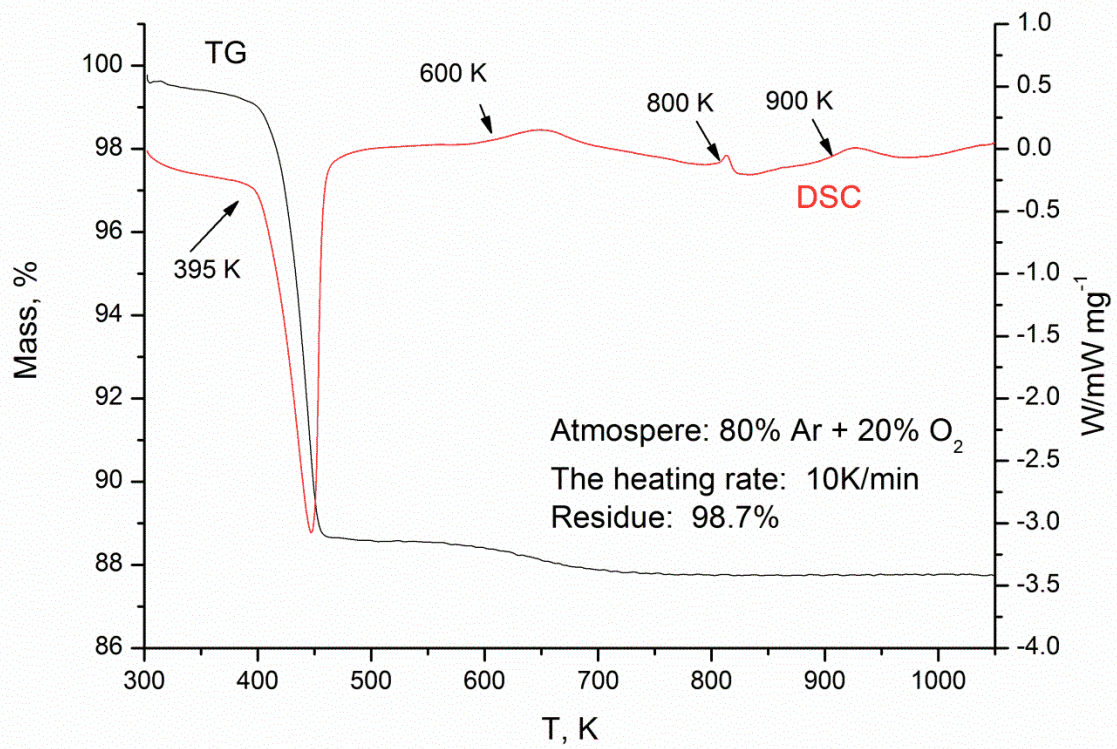
$\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.8$



$\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $x = 1.0$



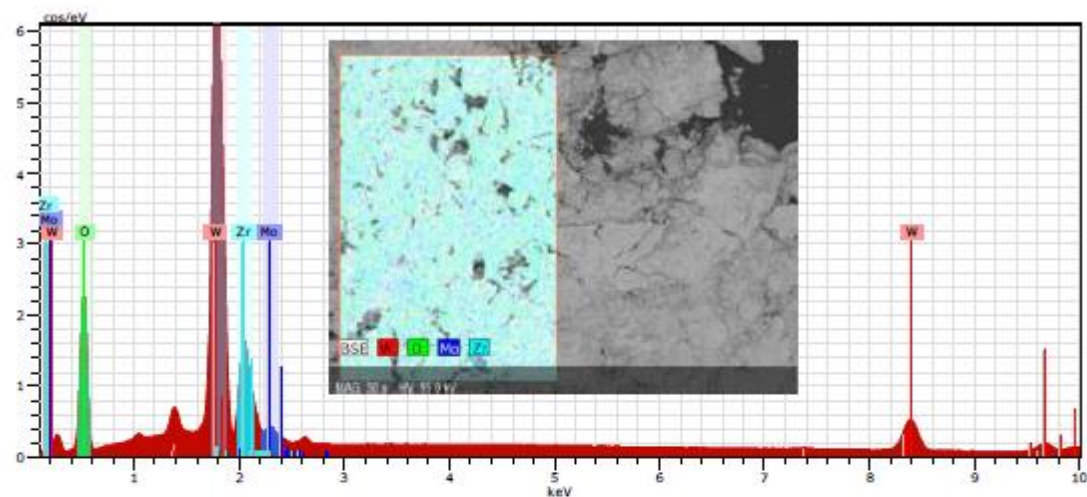




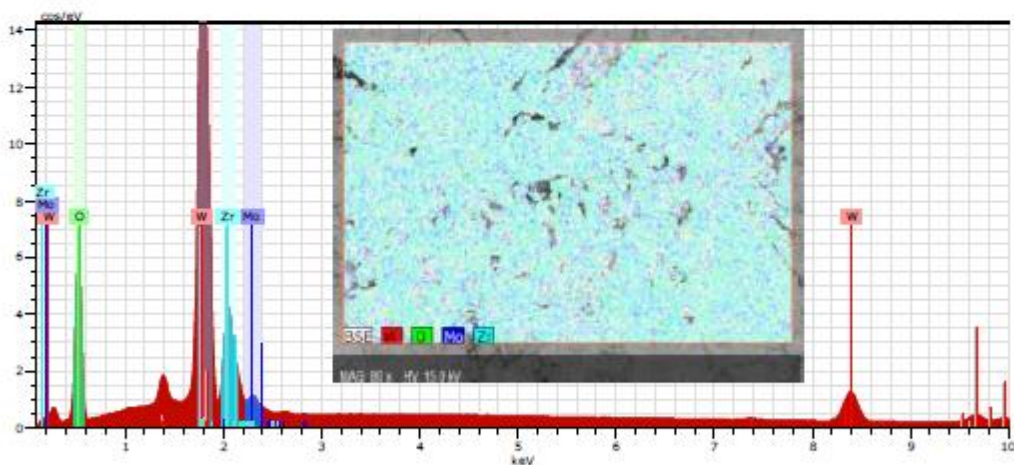
Приложение 2. Данные энергодисперсионного анализа для системы $ZrW_{2-x}Mo_xO_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$
 $(0 \leq x \leq 2)$

$ZrMo_xW_{2-x}O_7(OH,Cl)_2 \cdot 2H_2O$, $x = 0.2$

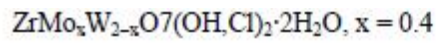
Point 1.



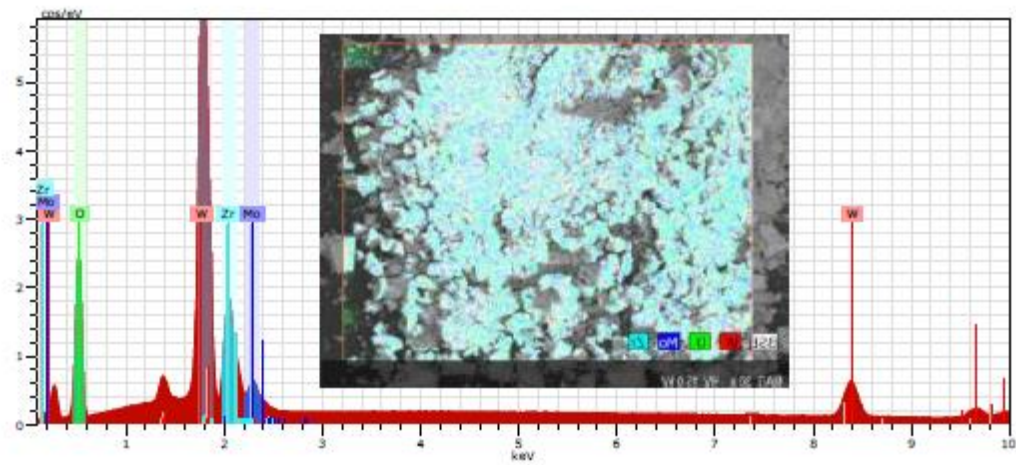
Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	87,6	2,8
Molybdenum	42	12,4	0,20
		100	



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	87,6	2,8
Molybdenum	42	12,4	0,2
		100	

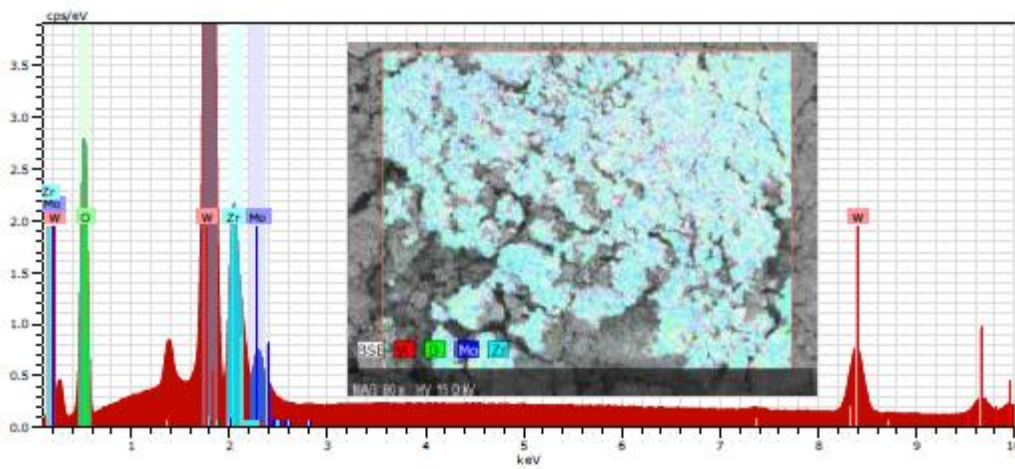


Point 1.

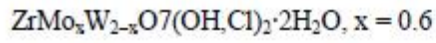


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	78,6	2,4
Molybdenum	42	21,4	0,3
		100	

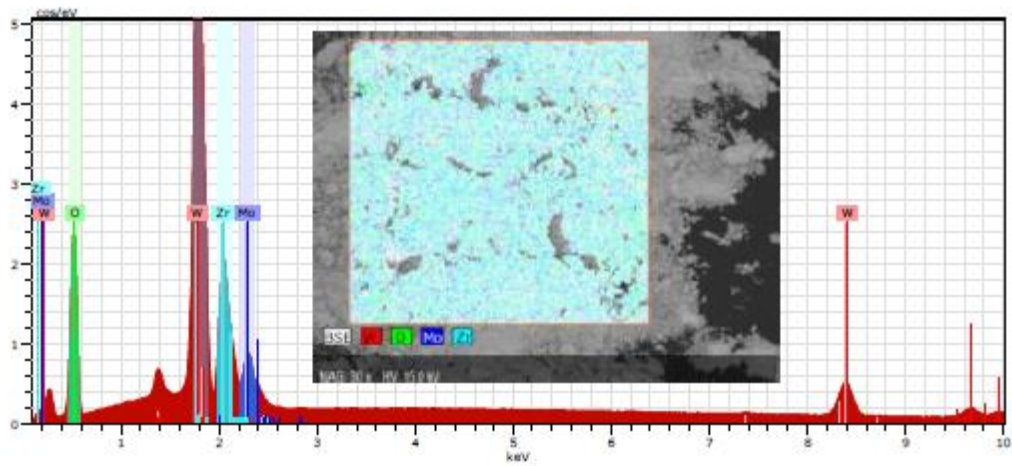
Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	80,3	2,5
Molybdenum	42	19,7	0,3
		100	

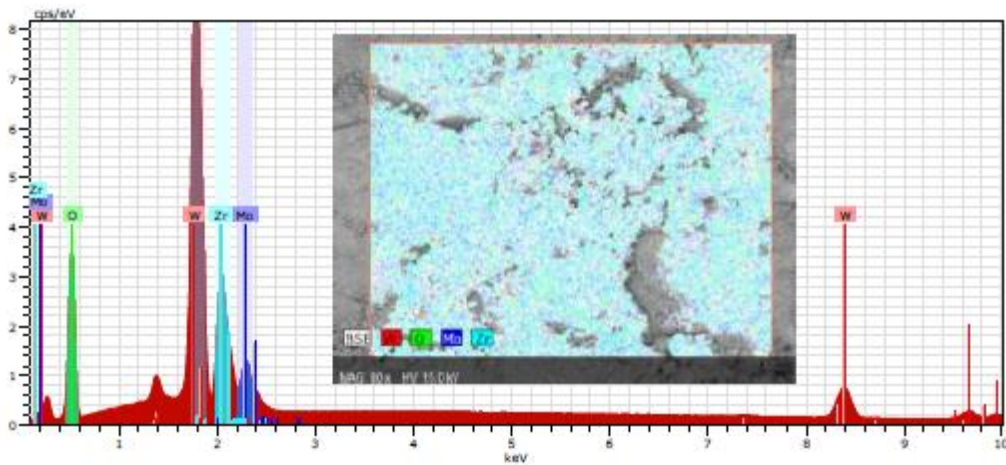


Point 1.

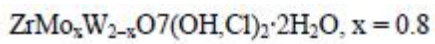


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	70,8	2,2
Molybdenum	42	29,2	0,4
		100	

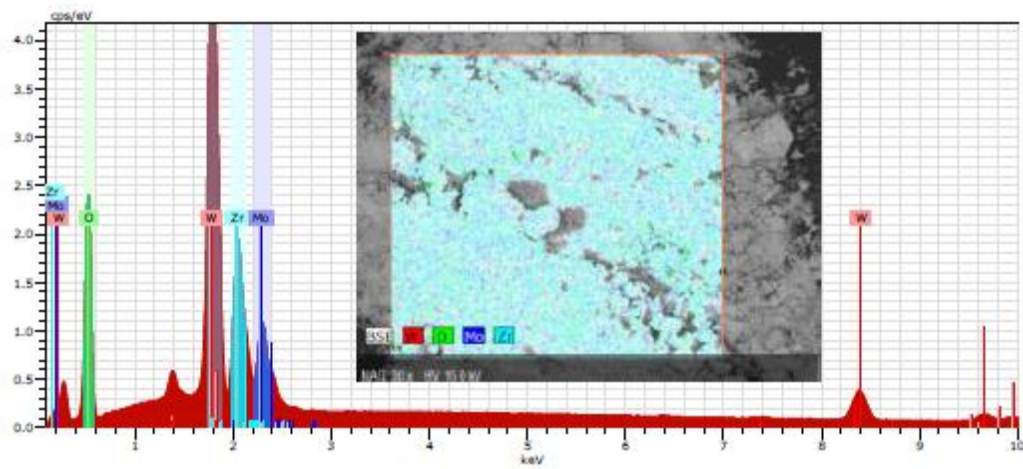
Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	70,4	2,2
Molybdenum	42	29,6	0,4
		100	

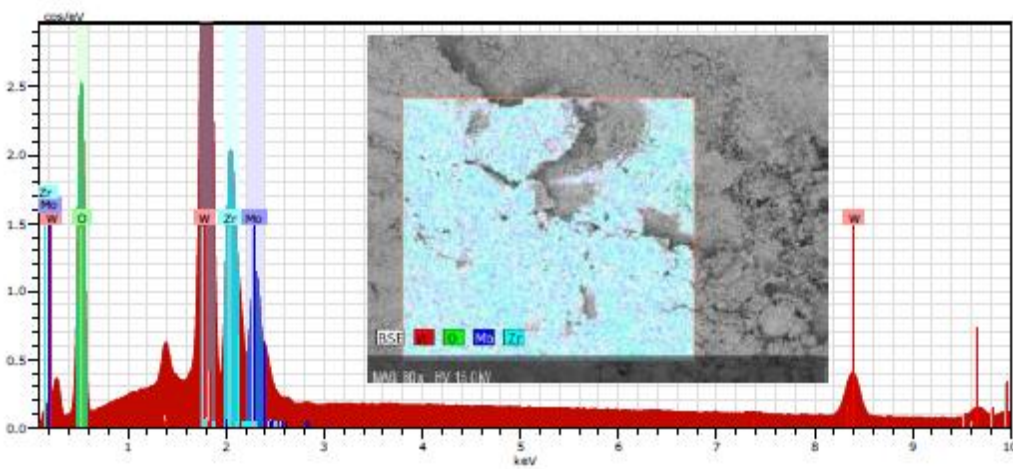


Point 1.

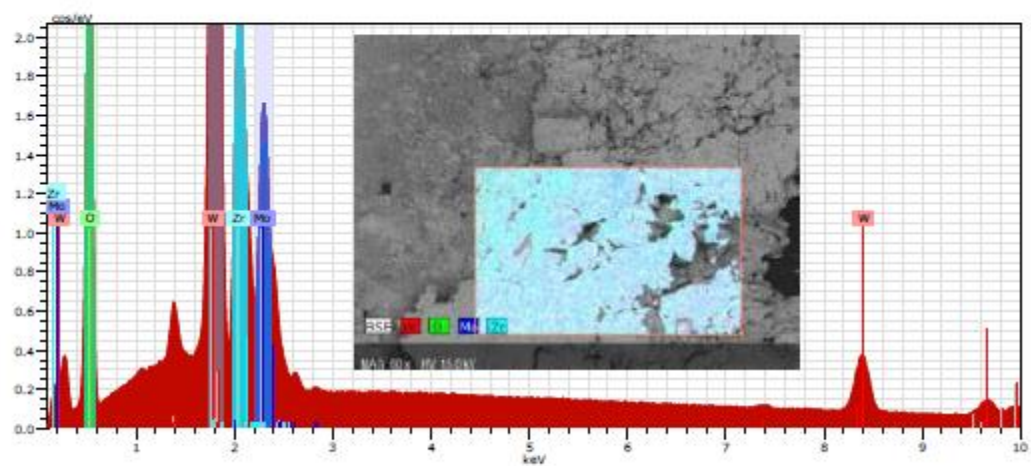
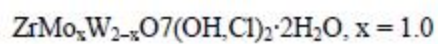


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	59,6	1,9
Molybdenum	42	41,4	0,6
		100	

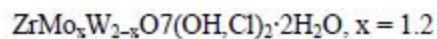
Point 2.



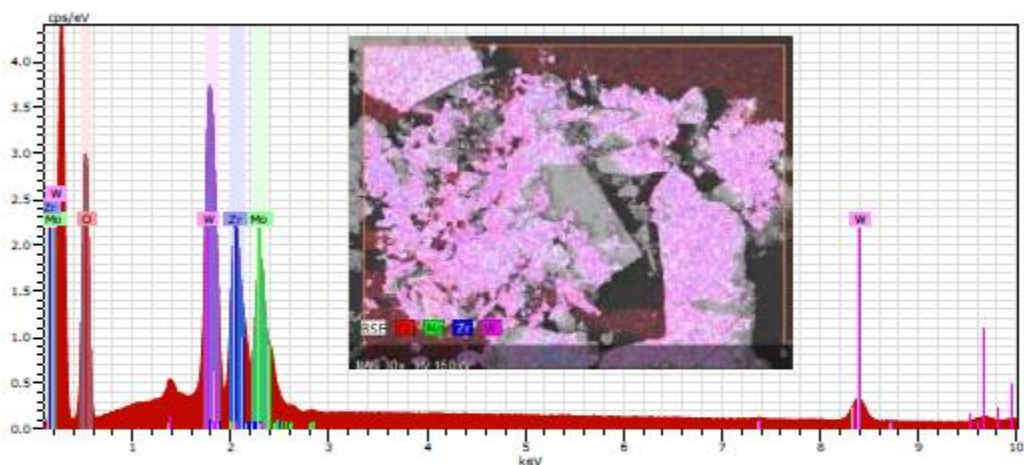
Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	60,0	1,9
Molybdenum	42	40,0	0,6
		100	



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	50,3	1,9
Molybdenum	42	49,7	0,8
		100	

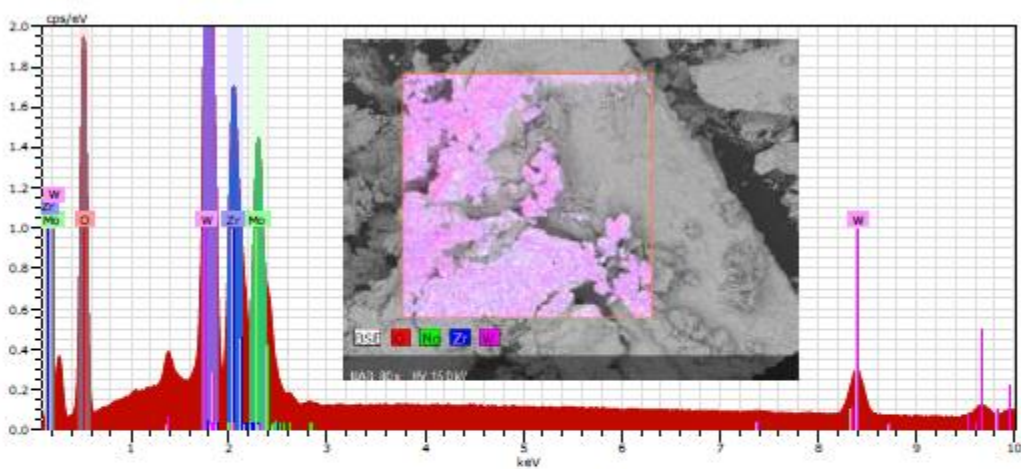


Point 1.

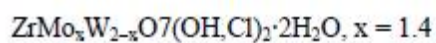


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	39,4	1,2
Molybdenum	42	60,6	0,8
		100	

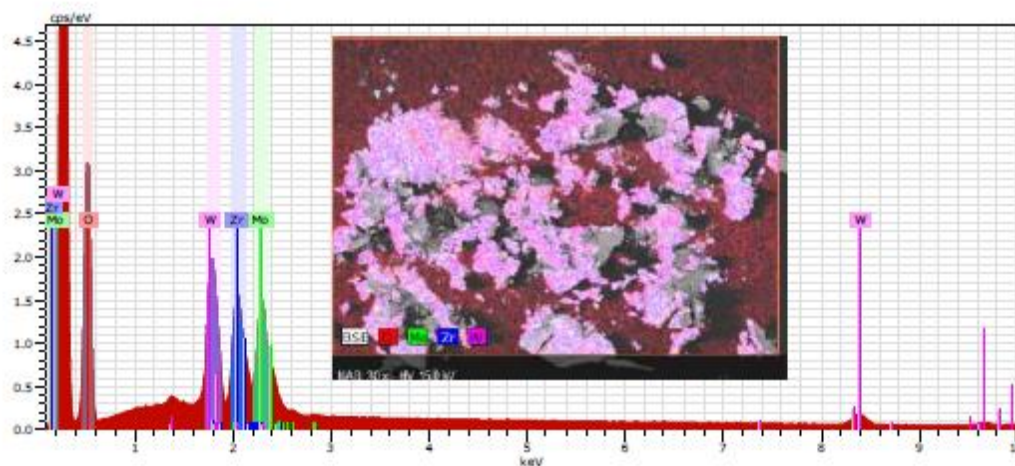
Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Tungsten	74	40,0	1,5
Molybdenum	42	60,0	0,9
		100	

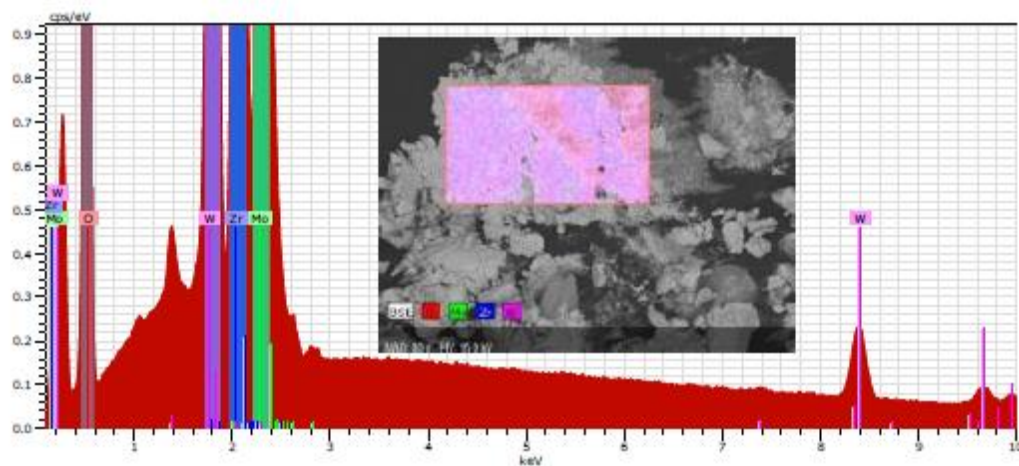


Point 1.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	70,0	0,7
Tungsten	74	30,0	0,6
		100	

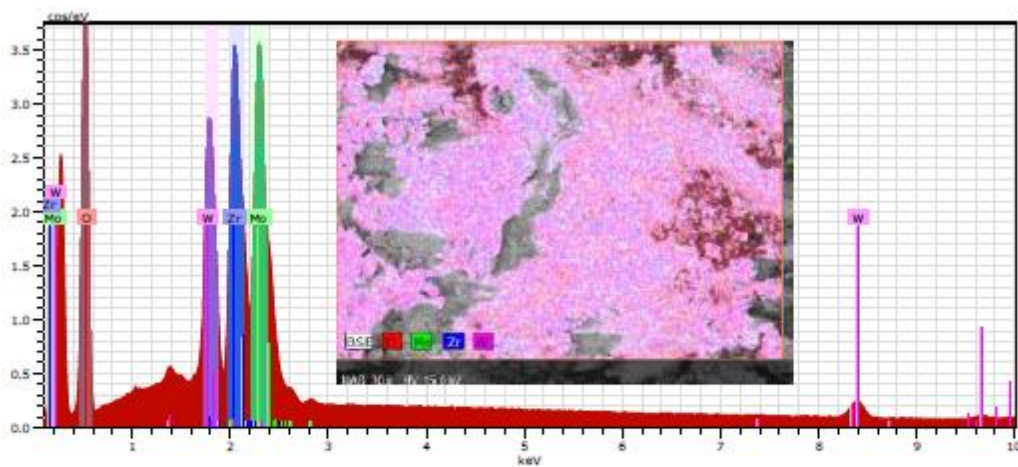
Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	68,9	1,1
Tungsten	74	31,1	1,1
		100	

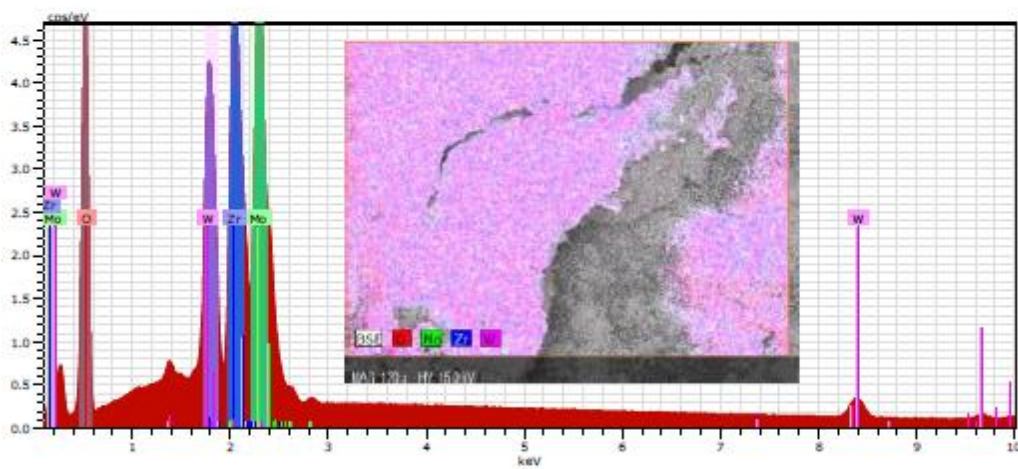


Point 1.

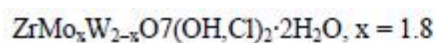


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	77,4	1,2
Tungsten	74	22,6	0,8
		100	

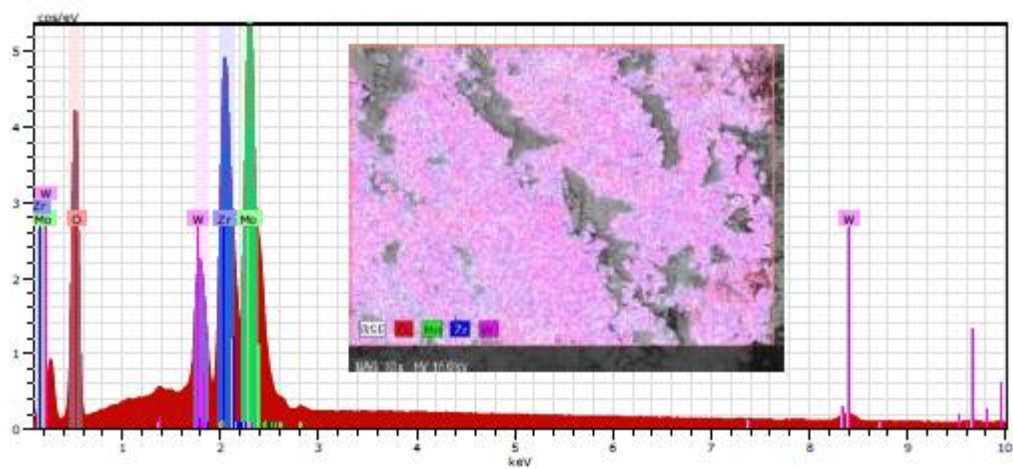
Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	77,2	1,7
Tungsten	74	22,8	0,9
		100	

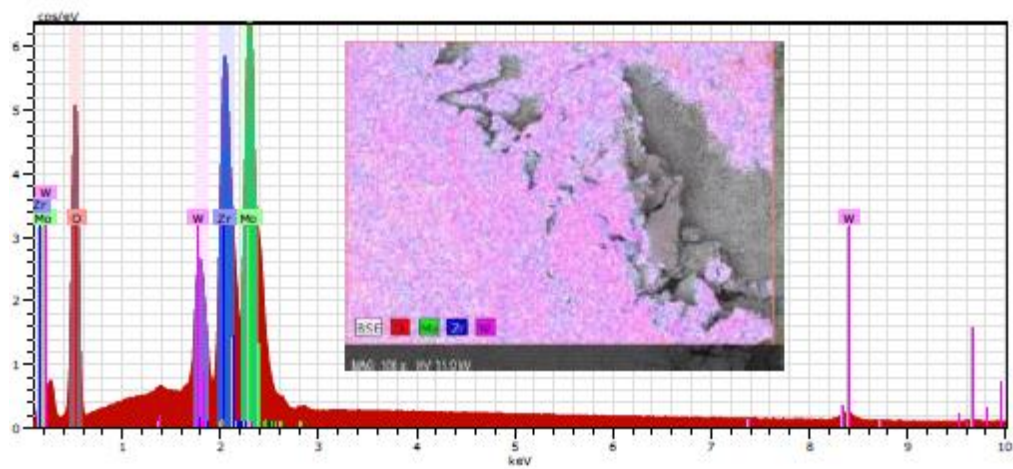


Point 1.

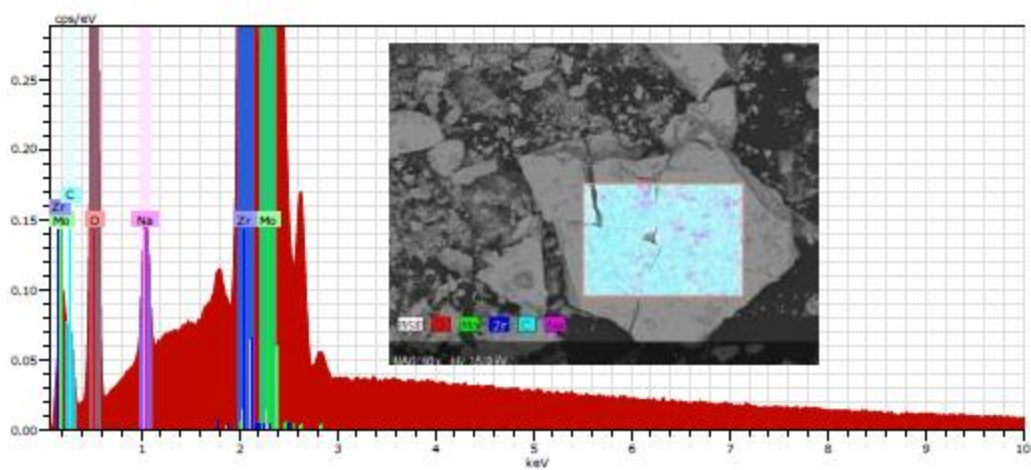
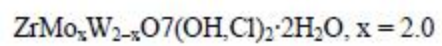


Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	87,3	1,3
Tungsten	74	12,7	0,5
		100	

Point 2.



Element	AN	[norm. at.%]	Error in %
Molybdenum	42	87,3	1,3
Tungsten	74	12,7	0,5
		100	

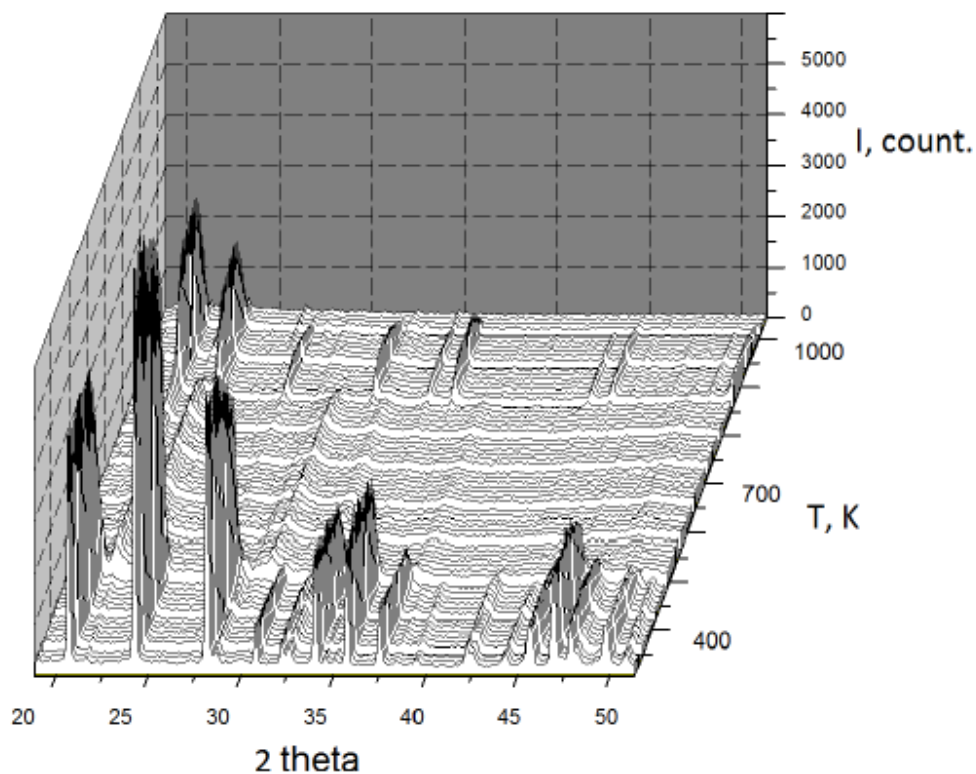


Приложение 3. Данные высокотемпературного in situ рентгенофазового анализа для системы

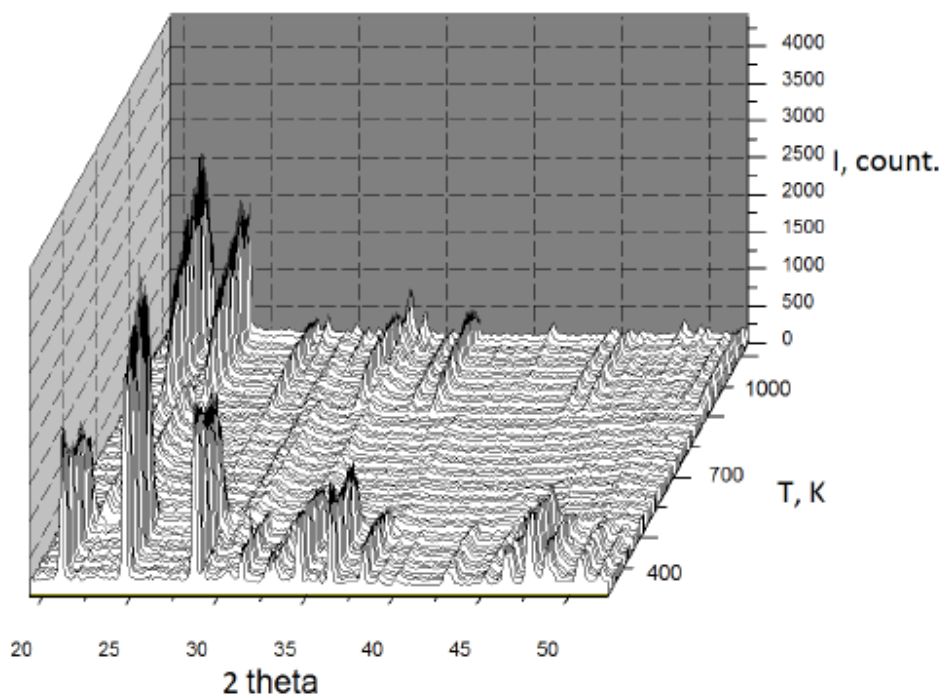


В целом преобразования следуют схеме:

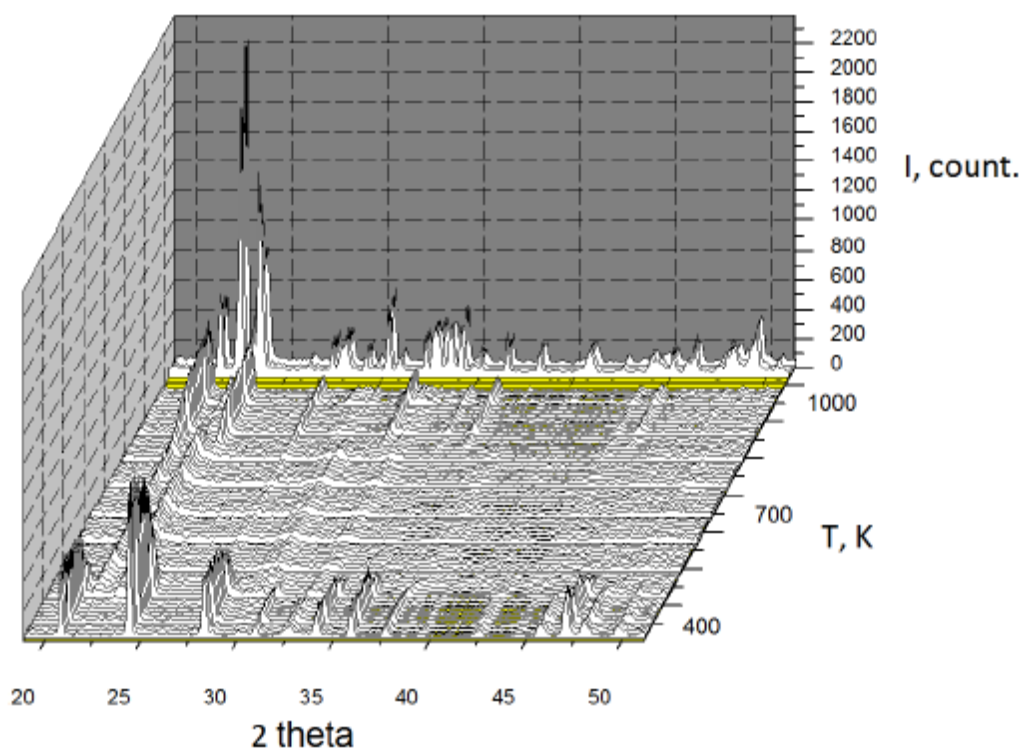
прекурсор \rightarrow ромбическая фаза \rightarrow кубическая фаза \rightarrow тригональная фаза \rightarrow оксиды.



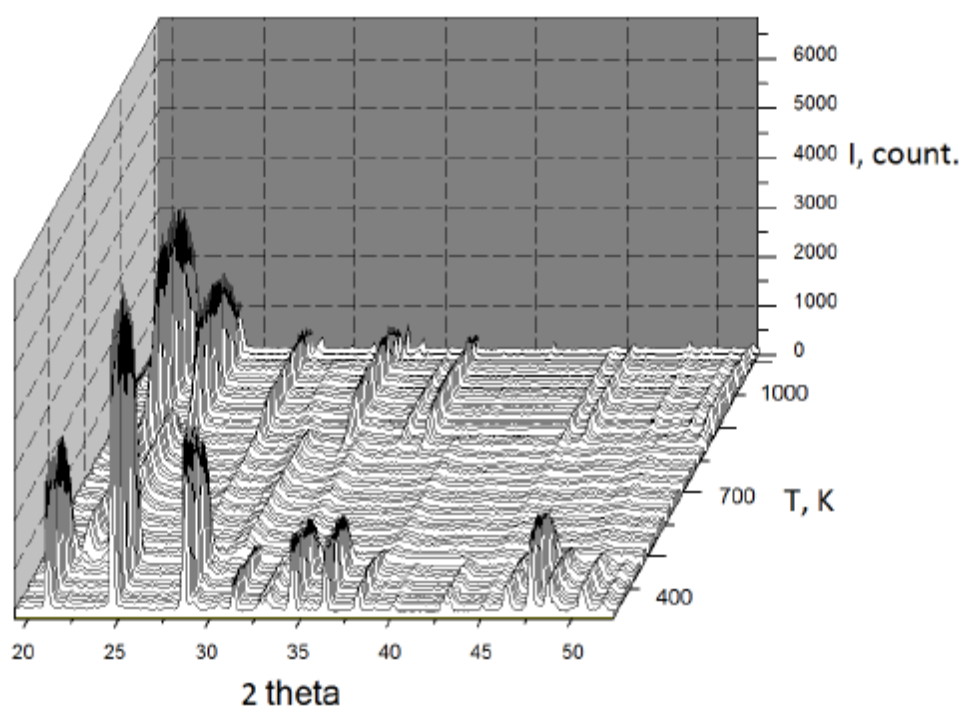
High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 0.2$).



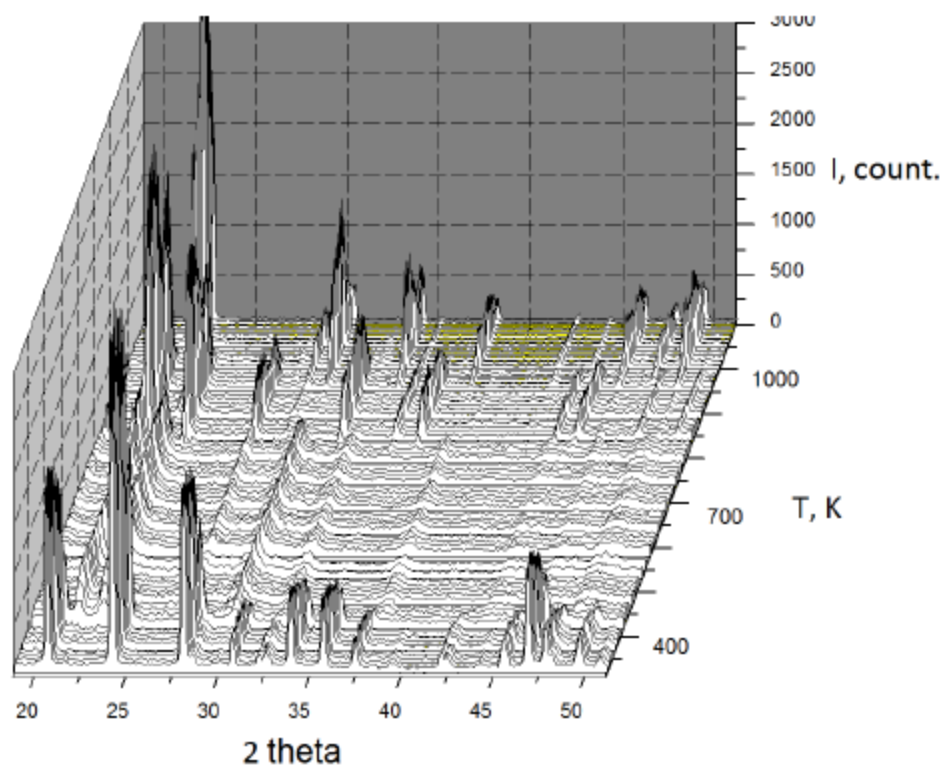
High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 0.4$).



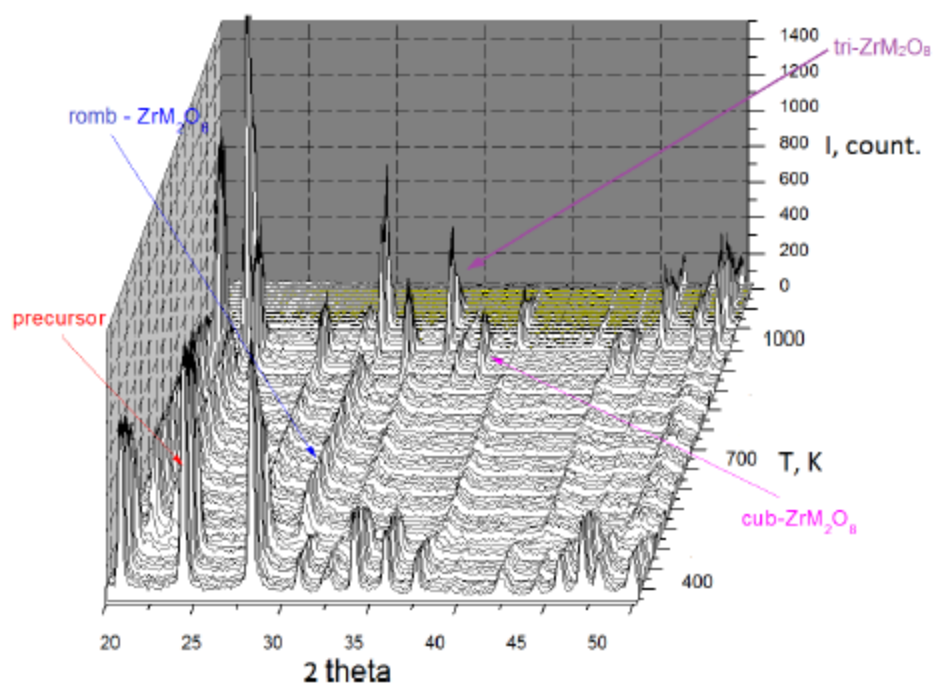
High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 0.6$).



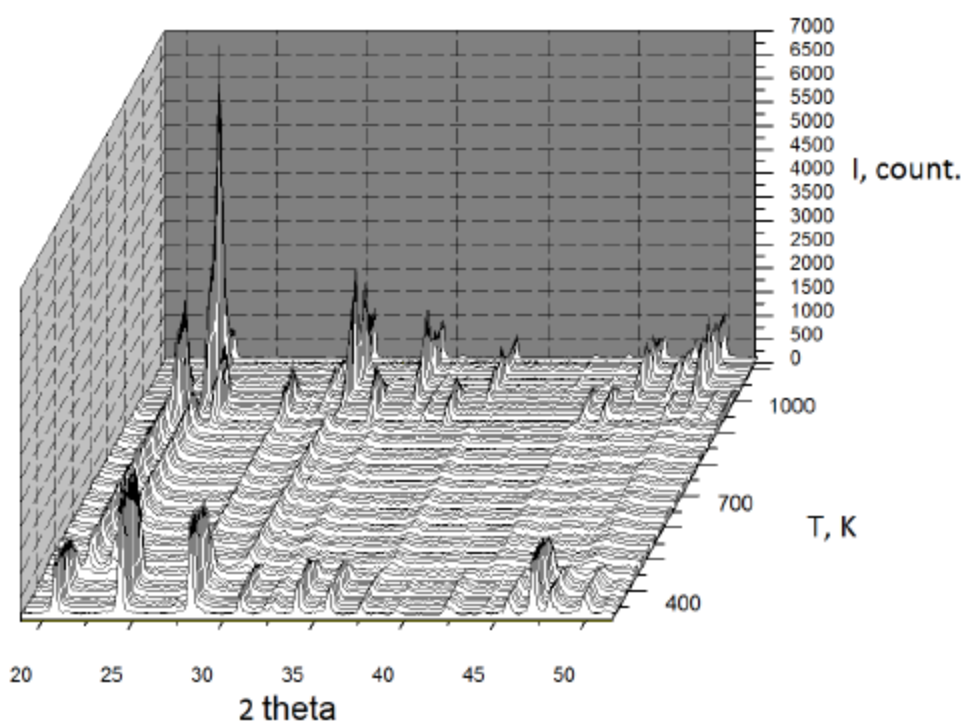
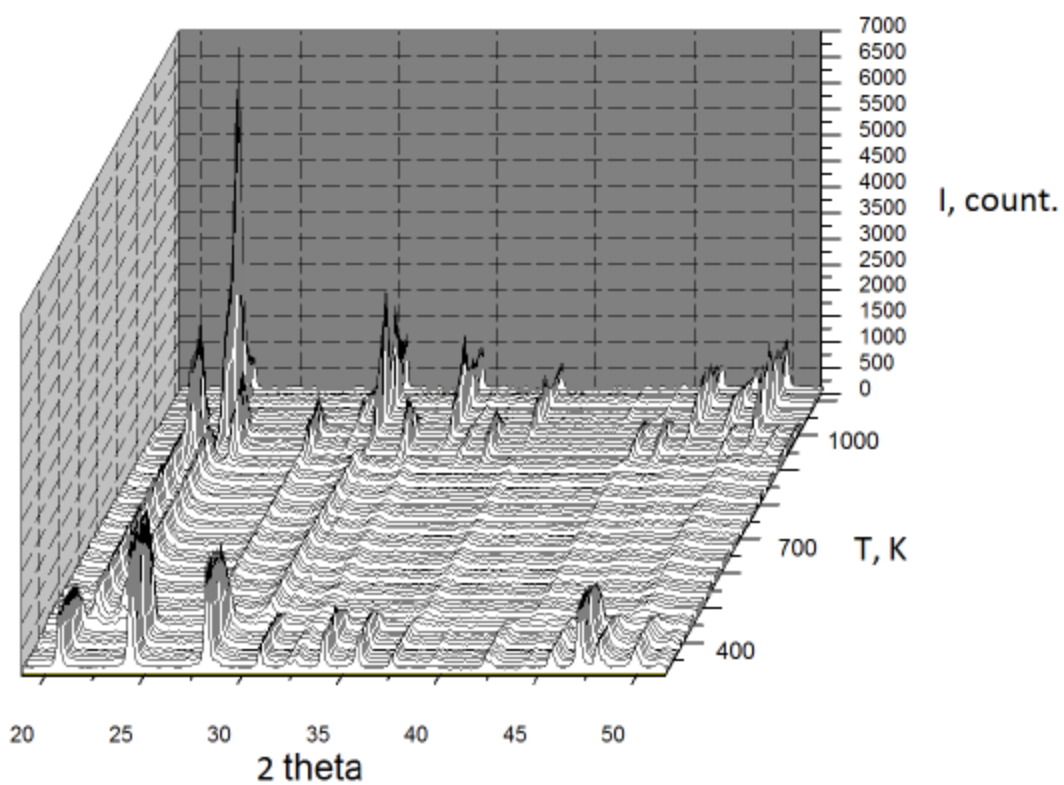
High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 0.8$).

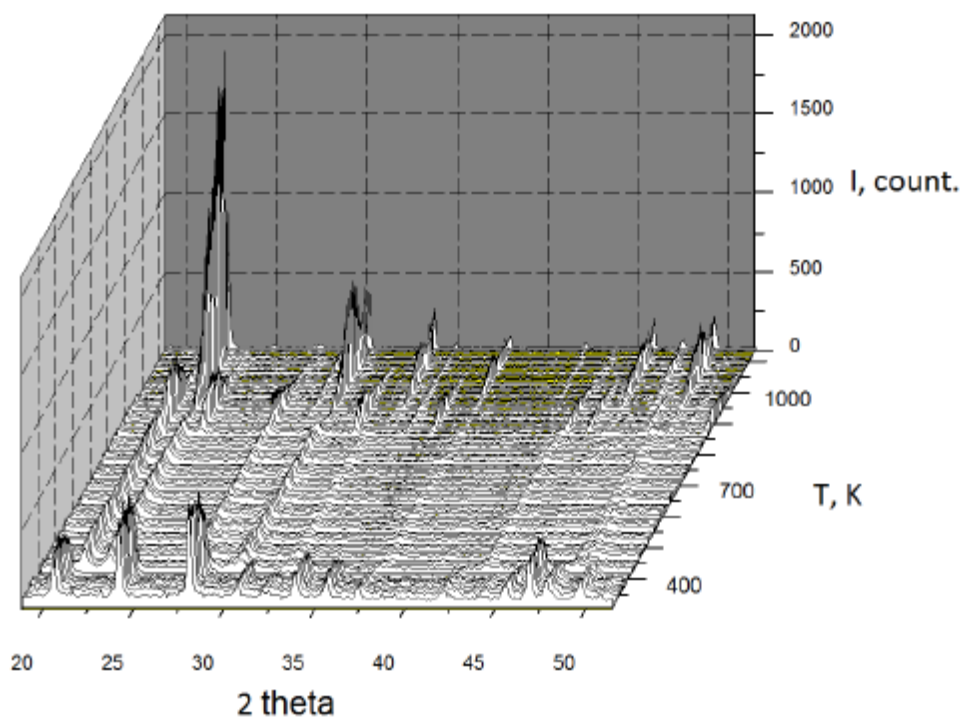


High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 1.0$).



High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 1.2$).





High-temperature PXRD for $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_7(\text{OH,Cl})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{ZrMo}_x\text{W}_{2-x}\text{O}_8$ ($x = 1.8$).