

## Свойств циркония в нано- и микроструктуре

Чжан Хунжу, Ли Кэ

Научный руководитель: Ерофеева Г. В.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, г. Томск, проспект Ленина, дом 30), e-mail: zhanghongru1993@vip.qq.com, libeichen@hotmail.com.tw

Цирконий, благодаря высокому пластичностям и стойкостям к коррозии, часто использующийся на ядерном реакторе и другом широком области. Исследовав свойств циркония, можно помочь лучше использовать этот важный элемент. Для этой цели, мы исследовали его кристаллические структуры ( $\alpha$ -Zr — с гексагональной решёткой типа магния и  $\beta$ -Zr — с кубической объёмно центрированной решёткой), поверхность Ферми на стадии. Из-за того, что у нас нету информации для нано структуры циркония, то мы сравнили свойств в микроструктуре циркония и нано структуре диоксид циркония. В нано структуре длина свободного пробега значительно больше, чем она в микроструктуре. А электропроводимость в микроструктуре была наиболее выражение. Затем, мы исследовали метод технологий получения циркония. В последней статье, мы получили выводы. Этот исследование поможет нам лучше понять и использовать цирконий.

Ключевые слов : цирконий, наноструктура, микроструктура

Properties of zirconium in nanostructures and microstructures

Zhang Hongru, Li Ke

Supervisor: Erofeeva G. V.

National Research. Tomsk Polytechnic University (634050, Tomsk, Lenin Avenue, №. 30), e-mail: zhanghongru1993@vip.qq.com, libeichen@hotmail.com.tw

Zirconium, due to its high ductility and corrosion resistance, is often used in a nuclear reactor and other wide area. Investigate the properties of zirconia can help make better use of this important element. For this purpose, we have investigated the crystal structure ( $\alpha$ -Zr - with a hexagonal lattice-type magnesium and  $\beta$ -Zr - with a body-centered cubic lattice), the Fermi surface on the stage. Due to the fact that we do not have information for zirconium nanostructure, we compared the properties in the microstructure of zirconium and the nanostructure of zirconium dioxide. In nanostructure mean free path is much larger than it is in the microstructure. A conductivity in the microstructure was most pronounced. Next, we examined the method of technologies to produce zirconium. In the last article, we got conclusions. This study will help us to better understand and use zirconium.

Key words: zirconium, nanostructure, microstructure

## Свойств циркония в nano- и микроструктуре

### Основное свойство циркония

Цирконий (Zr) — элемент побочной подгруппы четвёртой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, с атомным номером 40. Простое вещество цирконий — блестящий металл серебристо-серого цвета. Обладает высокой пластичностью, устойчив к коррозии.

### Кристаллические структуры циркония

Существует в двух кристаллических модификациях:

- $\alpha$ -Zr — с гексагональной решёткой типа магния ( $a = 3,231 \text{ \AA}$ ;  $c = 5,148 \text{ \AA}$ ;  $z = 2$ ; пространственная группа  $P6_3/mmc$ )
- $\beta$ -Zr — с кубической объёмно центрированной решёткой ( $a = 3,61 \text{ \AA}$ ;  $z = 2$ ; пространственная группа  $Im\bar{3}m$ ).

Переход  $\alpha \leftrightarrow \beta$  происходит при  $863^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H$  перехода  $3,89 \text{ кДж/моль}$ . Добавки Al, Sn, Pb, Cd повышают, а Fe, Cr, Ni, Mo, Cu, Ti, Mn, Co, V и Nb понижают температуру перехода [1].

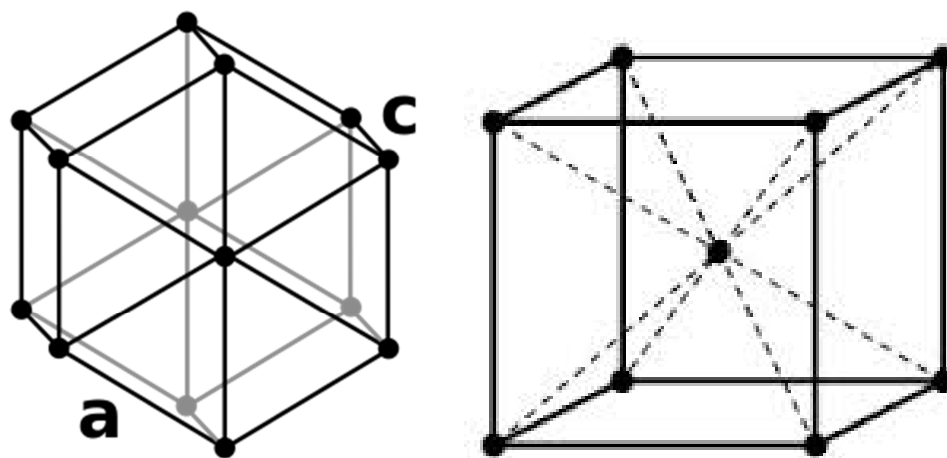


Рис. 1. Структуры решетки ГЦК и ОЦК

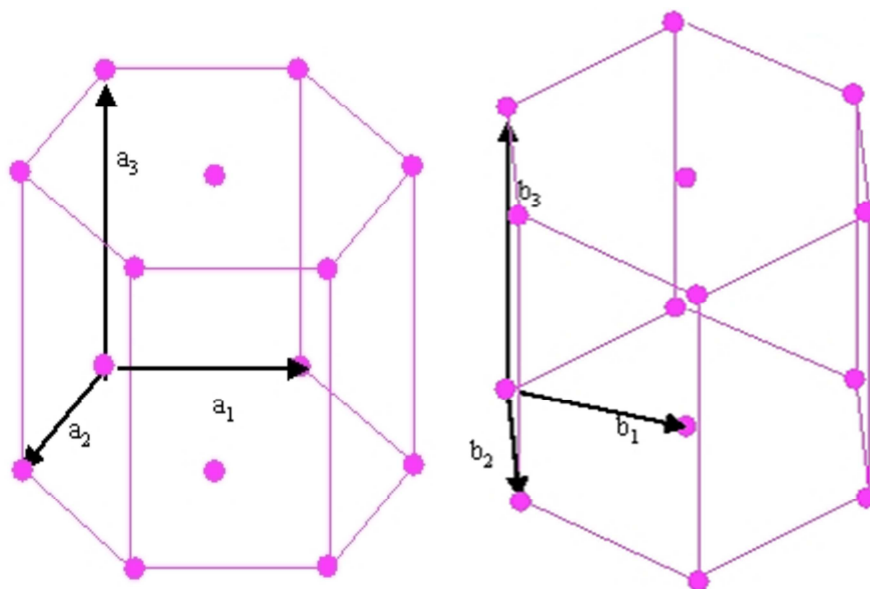


Рис. 2. Решетка ГЦК и соответствующая обратная решетка

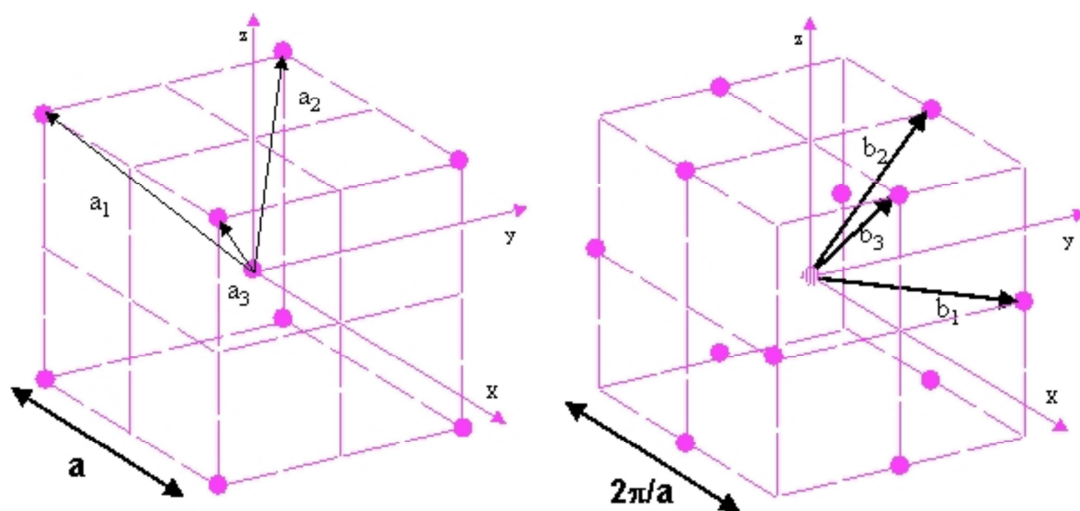


Рис. 3. Решетка ОЦК и соответствующая обратная решетка

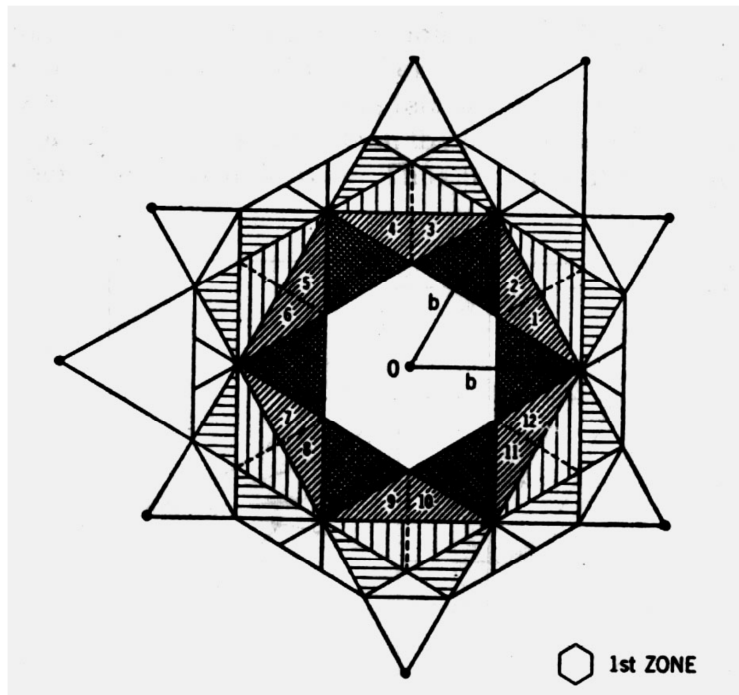


Рис. 4. Двумерная Зона Бриллюэна гексагональных решеток

### Поверхность Ферми

Поверхность Ферми имеет сложную геометрическую форму, его схема поставляет на Рис. 5.

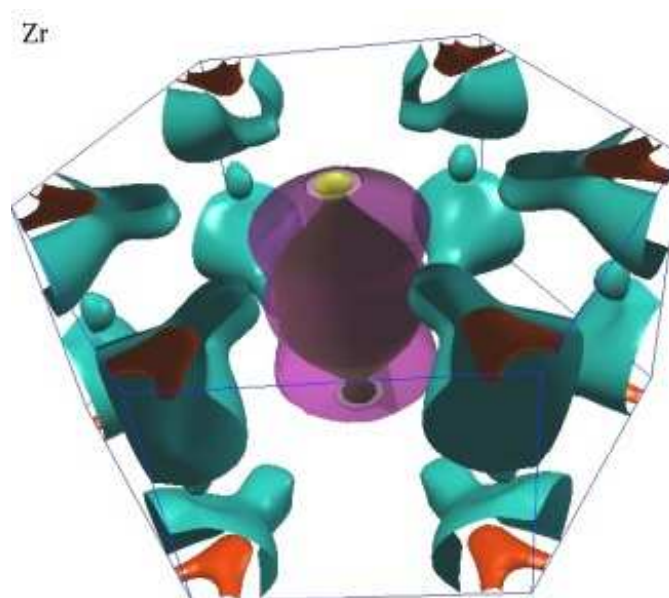


Рис. 5. Поверхность Ферми циркония [2]

Свойства циркония, как и других элементов, зависят от топологии поверхности Ферми.

## Свойство микро и нано структур циркония

Физические свойства циркония в микроструктуре представлены в табл. 1.

Таблица 1 Свойства циркония в микроструктуре

| Свойства              | Циркония                   |
|-----------------------|----------------------------|
| Плотность             | 6,506 г/см <sup>3</sup>    |
| Температура плавления | 2125 К                     |
| Температура кипения   | 4650 К                     |
| Теплота плавления     | 19,2 кДж/моль              |
| Теплота испарения     | 567 кДж/моль               |
| Молярная теплоёмкость | 25,3 Дж/(К·моль)           |
| Молярный объём        | 14,1 см <sup>3</sup> /моль |
| Температура Дебая     | 291К                       |
| Теплопроводность      | (300 К) 22,7 Вт/(м·К)      |
| Цвет                  | Серебристо-серый           |

О чистом нано цирконии информации нет, мы изучили диоксид циркония.

Свойства диоксида циркония [3]:

ZrO<sub>2</sub> (диоксид циркония), бесцветные кристаллы, tпл= 2715 °С. Оксид циркония – один из наиболее тугоплавких оксидов металлов. Диоксид циркония проявляет амфотерные свойства, нерастворим в воде и водных растворах большинства кислот и щёлочей, однако растворяется в плавиковой и концентрированной серной кислотах, расплавах щелочей. Сравнительные свойства циркония в микроструктуре и нано структуре показаны в табл. 2.

Таблица 2 Сравнительные свойства циркония в микроструктуре и нано структуре

| Свойства                                | Микроструктура (Zr) | Наноструктура (ZrO <sub>2</sub> ) |
|-----------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| Электропроводимость, См·м <sup>-1</sup> | 43                  | 2,43                              |
| Температура плавления, °С               | 1852                | 2715                              |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>            | 6,506               | 5,89                              |
| Длина свободного пробега, нм            | 0,6                 | 25                                |

Физические причины изменения свойства в наноматериале [4, 5]

Из сравнения свойств циркония в микроструктуре и нано структуре, можно сказать, что некоторые свойства циркония изменились. Физические причины специфики заключаются в следующем:

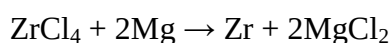
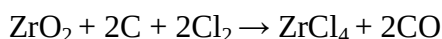
1. Цирконий в нано материале обладает склонностью к самоорганизации кластерных структур;
2. Большая доля атомов находится на выступах и уступах поверхности. Поэтому свободная поверхность является стоком бесконечной емкости для точечных и линейных кристаллических дефектов;
3. Поверхностные эффекты механических свойств;
4. Тонкие физические эффекты взаимодействия электронов со свободной поверхностью.

### Технологии получения

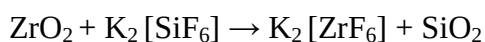
В промышленности исходным сырьем для производства циркония являются циркониевые концентраты с массовым содержанием диоксида циркония не менее 60-65 %, получаемые обогащением циркониевых руд.

Основные методы получения металлического циркония из концентратов — хлоридный, фторидный и щелочной процессы.

Хлоридный процесс основан на перевод циркония в летучий тетрахлорид  $ZrCl_4$  ( $T_{\text{сублимации}} 331\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с дальнейшей его очисткой и последующим металлотермическим восстановлением магнием в циркониевую губку. Используются два варианта хлорирования концентратов: прямое хлорирование смеси циркониевых концентратов с коксом хлорируют при  $900\text{—}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  и хлорирование предварительно полученных спеканием концентратов с коксом смеси карбидов и карбонитридов циркония при  $400\text{—}900\text{ }^{\circ}\text{C}$ :



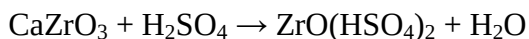
При фторидном методе на первой стадии циркониевый концентрат спекают с гексафторсиликатом калия при  $600\text{—}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ :



Образовавшийся гексафторцирконат калия выщелачивают горячей водой и очищают фракционной перекристаллизацией от примеси гексафторгафната  $K_2HfF_6$ , после чего металлический цирконий получают электролизом расплава смеси гексафторцирконата калия и хлоридов калия и натрия [6].

Щелочной процесс является методом получения технически чистого диоксида циркония  $ZrO_2$ , из которого металлический цирконий получают хлоридным или фторидным методом. В этом процессе цирконий переводится в растворимую форму спеканием концентрата с гидроксидом натрия при  $600\text{—}650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , карбонатом натрия при  $900\text{—}1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  либо со смесью карбоната и хлорида кальция при  $1000\text{—}1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , после чего

образовавшиеся цирконаты натрия  $\text{Na}_2\text{ZrO}_3$  или кальция  $\text{CaZrO}_3$  выщелачиваются соляной либо серной кислотами:



Водные растворы хлорида или сульфата цирконии далее очищаются и гидролизуются, осадок  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$  прокаливают и получают технический диоксид циркония  $\text{ZrO}_2$ . [6]

### **Выводы и применение циркония и его сплавов**

После исследования элемента циркония в микроструктуре и нано структуре и сравнения свойств, выяснилось, что нано структуре имеет особые свойства по сравнению с микроструктурой, например, электропроводимость диоксида циркония резко уменьшается, и его температура плавления намного повышается. Эти свойства обуславливают широкое применение циркония в промышленности.

Цирконий входит в состав ряда сплавов (на основе магния, титана, никеля, молибдена, ниобия и других металлов), используемых как конструкционные материалы. Новые перспективы его применения в различных областях:

1. Атомная энергетика;
2. Черная металлургия;
3. Цветная металлургия;
4. Химические и нефтеперерабатывающие промышленности;
5. Электроника и электротехника;
6. Сплавы циркония применяют в качестве конструкционных материалов в ядерных реакторах;
7. Сплавы циркония используют в качестве коррозионно – стойкого материала в химическом машиностроении.

### **Пристатейные списки литературы**

1. Редкол.: Зефирова Н. С. (гл. ред.) Химическая энциклопедия: в 5 т. — Москва: Большая Российская энциклопедия, 1999. — Т. 5. — С. 384;
2. Поверхности Ферми базы данных [Электронный ресурс].- Режим доступа: <http://www.phys.ufl.edu/fermisurface/>, свободный.- Загл. с экрана.
3. Химия циркония / У.Б. Блюменталь. – М., 1963;

4. Косогор С.П., Шулятникова О.А., РогожниковА.Г., НеменатовИ.Г. Применение сплава циркония. [электронный ресурс]. – режим доступа: <http://bone-surgery.ru>. – 25.11.13;
5. Безлина Е.В., Кулаков О.Б., Чиликин Л.В., Головин К.И. Цирконий и титан. // Дентальная имплантология. – 2002. – С 26-28;
6. Цирконий, Материал из Википедии — свободной энциклопедии [Электронный ресурс].- Режим доступа: <https://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium> , свободный.- Загл. с экрана.