

В. С. ЗВЕРЕВА, В. В. ТАРАНЕНКОВА, канд. техн. наук, доцент,
А. С. ДУБОВИК, А.Г. ЯКУБОВСКАЯ, канд. техн. наук

Термодинамическая оценка образования твердого раствора $Zn_xMg_{1-x}WO_4$ в системе $ZnO - MgO - WO_3$

Вольфраматы кадмия, кальция, свинца, молибдена, цинка, натрия относятся к сцинтилляционным кристаллам с высоким атомным номером и большой плотностью. Сцинтилляционные свойства этих вольфраматов давно известны. Они обеспечивают хорошую эффективность регистрации при малых объемах и обладают достаточно высоким световым выходом. Вольфраматы щелочноземельных металлов используются в детекторах рентгеновского излучения, в медицинских и промышленных томографах, а также в детекторах полного поглощения гамма-квантов в условиях небольших нагрузок [1]. Наибольшее распространение из этих сцинтилляторов получил вольфрамат кадмия. Однако, из-за естественной радиоактивности он был запрещен в странах Европы и в США. В качестве его замены был предложен $ZnWO_4$, так как по свойствам он близок к $CdWO_4$. Его недостатком является чуть меньший световыход.

Несмотря на все разнообразие представленных на сегодняшний день сцинтилляционных кристаллов, нет ни одного, полностью удовлетворяющего всем современным требованиям науки и техники.

В поиске новых сцинтилляционных монокристаллов представляет интерес система $ZnO - MgO - WO_3$. Она включает два бинарных соединения - $ZnWO_4$ и $MgWO_4$, которые на данный момент широко используются в различной технике.

Вольфрамат цинка относится к моноклинной сингонии, классу симметрии $2/m$, пространственной группе $P2/c$, структурному типу вольфрамита [2]. В бинарной системе $ZnO - WO_3$ соединение $ZnWO_4$ плавится конгруэнтно при температуре 1210 ± 5 °С [3]. Полиморфные превращения отсутствуют. Существует природный аналог – санмартинит $(Zn, Fe) \times [WO_4]$ также моноклинной сингонии [4].

Вольфрамат магния в системе $MgO - WO_3$ плавится конгруэнтно при температуре 1358 ± 5 °С. Существует в виде двух модификаций: низкотемпературная, типа вольфрамита модификация устойчива до 1165 ± 5 °С; структурную принадлежность высокотемпературной модификации авторы [5] установить не смогли. Низкотемпературная модификация $MgWO_4$ принадлежит к моноклинной сингонии, классу симметрии $2/m$, пространственной группе $P2/c$ [2]. Высокотемпературная модификация относится к тетрагональной сингонии [2].

Известные термодинамические константы (стандартные энтальпия, энтропия и энергия Гиббса) вольфраматов цинка и магния приведены в [2].

В литературе имеются сведения о существовании в системе ZnO – MgO – WO₃ твердого раствора состава Zn_xMg_{1-x}WO₄, где $x = 0,30 \div 0,95$. Осуществлялся твердофазный синтез по реакции



Полученные образцы имеют структуру вольфрамита (моноклинную), максимум люминесценции соответствует 480 нм, световыход на 45 % превышает световыход ZnWO₄ [6].

С целью установления оптимального значения x для образования твердого раствора Zn_xMg_{1-x}WO₄ в системе ZnO – MgO – WO₃ нами были рассмотрены возможные реакции его синтеза с привлечением термодинамического метода анализа. Однако в справочных данных отсутствуют сведения о его термодинамических константах. В связи с этим, нами с использованием методик, изложенных в [7], были рассчитаны неизвестные термодинамические данные для тройного твердого раствора Zn_xMg_{1-x}WO₄. Кроме того, по методу Ландия были рассчитаны неизвестные коэффициенты a , b , c для уравнения теплоемкости вольфрамов цинка и магния. Установлено, что для ZnWO₄ уравнение теплоемкости имеет следующий вид: $C_p = 30,046 + 0,00861T - 4581,93T^{-2}$. Для MgWO₄ были получены два уравнения теплоемкости $C_p = 27,164 + 0,008569T -$ для низкотемпературной ветви и $C_p = 16,471 + 0,0148T -$ для высокотемпературной.

Список литературы:

1. Цирлин Ю. А. Оптимизация детектирования гамма-излучения сцинтилляционными кристаллами / Ю. А. Цирлин, М. Е. Глобус, Е. П. Сысоева. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – С. 58 – 63.
2. Термические константы веществ: Справочник. / Под ред. В. П. Глушко. – М. Изд.- ВИНТИ АН СССР, вып. I-X, 1965-1982.
3. Щенев А. В. Система ZnO – WO₃ / А. В. Щенев, Ю. Ф. Каргин, В. М. Скориков // Журн. неорг. химии. – 1988. - №8. – С. 2165 – 2167.
4. Винчелл А. Н. Оптические свойства искусственных минералов / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. – М.: Мир. – 1966. – 418с.
5. Luke L. Y. Chang. Alkaline-Earth Tungstates: Equilibrium and Stability in the M – W – O Systems / Chang Luke L. Y., Scroger Margaret G., and Phillips Bert // Journ. Amer. Ceram. Soc. – 1966. - № 7. – P. 385 – 390.
6. Tupitsyna I. Zn_xMg_{1-x}WO₄ – A new crystal scintillator / I. Tupitsyna, A. Dubovik, A. Yakubovskaya, D. Spassky, V. Baumer // The 3rd International Workshop on Radiopure Scintillators RPSint: abstracts 17-20 September Kiev 2013., – Kiev: [no publ.], 2013, - P. 32.
7. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб. у 2 ч. / Федоренко О. Ю., Пітак Я. М., Рищенко М. І., Щукіна Л. П., Брагіна Л. Л. та ін.; за ред. М. І. Рищенка. Ч. 2. Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ. – Харків : НТУ «ХПІ», 2013. – 326 с.