НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 7, с. 745–748

УДК 544.31

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ ГАФНАТА ТЕРБИЯ

© 2021 г. А. В. Гуськов[1, *], П. Г. Гагарин[1], В. Н. Гуськов[1], А. В. Хорошилов[1], К. С. Гавричев[1]

[1]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: a.gus@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.01.2021 г.
После доработки 20.02.2021 г.
Принята к публикации 24.02.2021 г.

Определены температурные зависимости молярной теплоемкости при 310–1360 K и параметра кристаллической решетки в интервале 298–1273 K гафната тербия со структурой пирохлора, охарактеризованного методами РФА, РЭМ и химического анализа.

Ключевые слова: гафнат тербия, теплоемкость, термическое расширение

DOI: 10.31857/S0002337X21070071

ВВЕДЕНИЕ

Взаимодействие оксидов гафния и тербия приводит к образованию непрерывного ряда кубических твердых растворов $(1 - x)TbO_{1.5}\cdot xHfO_2$ ($x \approx 0.45$–1.0) со структурой разупорядоченного флюорита (пр. гр. *Fm*3*m*). При стехиометрическом соотношении тербия и гафния 1 : 1 происходит образование гафната тербия $Tb_2Hf_2O_7$ с относительно узкой областью гомогенности со структурой пирохлора (пр. гр. *Fd*3*m*) [1, 2]. Кристаллохимическим условием образования структуры пирохлора является соотношение $r(Ln^{3+}) : r(Hf^{4+}) > 1.46$ [3], а кинетическим – отжиг при температурах 1500–1900 K [4, 5]. Повышение температуры до ~2500 K приводит к превращению гафната тербия в разупорядоченный флюорит $Tb_2O_3\cdot 2HfO_2$ [3, 6].

Гафнат тербия имеет широкие перспективы использования в качестве ионного проводника, полупроводника, сцинтиллятора, материала атомной промышленности, а также вещества для разработки термобарьерных покрытий [7, 8]. Для использования гафната тербия в качестве высокотемпературного защитного покрытия необходимо подтверждение его химической инертности по отношению как к защищаемому материалу, так и к веществам, которые могут находиться в окружающей среде. Особую опасность для деградации защитного покрытия могут представлять вещества группы CMAS (calcium-magnesium-alumina-silicate) [9].

Экспериментальные исследования поведения материалов в условиях высокотемпературного контакта с активными средами достаточно трудоемки и затратны. Существенно сократить их объем можно проведением термодинамических модельных расчетов равновесных состояний. Особенностью таких расчетов является то, что в них не учитываются кинетические факторы [9, 10]. Однако для проведения таких вычислений требуются прецизионные исследования термодинамических величин участвующих в расчетах веществ. Для гафната тербия такие численные значения отсутствуют. Теплоемкость $Tb_2Hf_2O_7$ в области температур 2–350 K в графическом виде представлена в работе [11], однако эти данные не могут быть использованы для расчета термодинамических величин и оценки высокотемпературного (>350 K) поведения $Tb_2Hf_2O_7$. Не менее важной характеристикой вещества является термическое расширение в области температур получения покрытий и их эксплуатации.

Целью настоящей работы явилось изучение термического расширения методом высокотемпературной дифракции (298–1273 K) и измерение стандартной молярной теплоемкости гафната тербия со структурой пирохлора в интервале 310–1360 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гафнат тербия получали методом обратного осаждения. Исходными веществами являлись сексвиоксид тербия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства LANHIT LLC, соляная кислота (35–38 мас. %, ОСЧ 20-4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH, “ос. ч.”) производства ООО “Химмед”. Синтез, методы измерения термического расширения, теплоемкости и обработки результатов подробно описаны в работах [12, 13]. Молярную массу $Tb_2Hf_2O_7$, равную

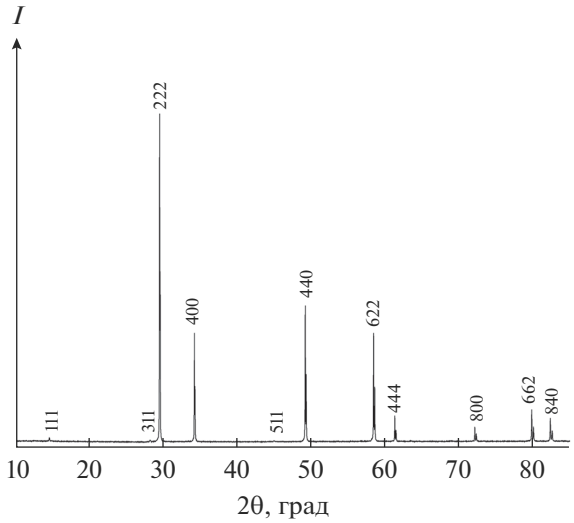

Рис. 1. Дифрактограмма $Tb_2Hf_2O_7$ (пирохлор) при комнатной температуре.

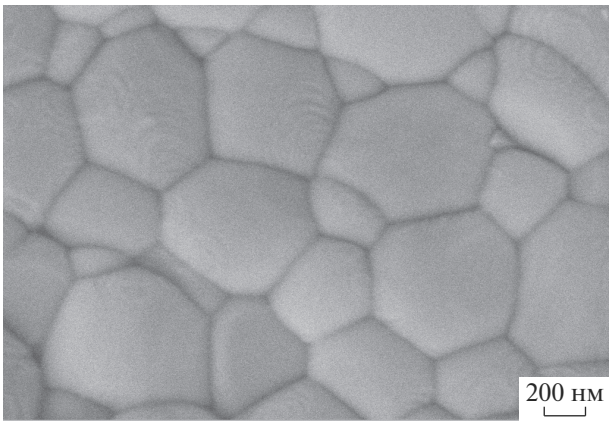

Рис. 2. Морфология поверхности образца гафната тербия.

786.8265 г/моль, рассчитывали из атомных масс [14].

Молярную теплоемкость измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (**ДСК**) на приборе STA 449 F1 Jupiter (Netzsch). Термическое расширение изучали методом высокотемпературной дифракции с использованием приставки HA-1001 и X-ray-дифрактометра Shimadzu на излучении CuK_α (λ = 1.5418 Å) в интервале температур 298–1273 K.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученный в результате синтеза и окончательного прокаливания при 1550 K (4 ч) образец имел состав $Tb_{1.99}Hf_{2.01}O_{7.01}$. Такое отклонение от стехиометрии не может внести существенной погрешности в величину теплоемкости [15]. Проведенные дифракционные исследования показали, что полученный однофазный образец имеет кубическую структуру типа пирохлора с параметром решетки a = 10.455(4) Å (рис. 1), что удовлетворительно соответствует данным [11, 16]. Растровая электронная микроскопия, так же как и расчеты по Шереру, показали (рис. 2), что образец не является наноразмерным, что могло бы оказать существенное влияние на его теплоемкость.

Измерения теплоемкости были выполнены методом ДСК с неопределенностью 2.5% в интервале температур 310–1360 K, полученные значения хорошо описываются уравнением Майера–Келли [17]

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль K})) = 264.6 + 0.03343503T - 3968552.5/T^2,\ R^2 = 0.99994. \quad (1)$$

Расчет по Нейману–Коппу из температурных зависимостей молярных теплоемкостей оксидов Tb_2O_3 [18] и HfO_2 [19] приводит к выражению

$$C_p(\text{Дж}/(\text{моль K})) = 263.1 + 0.0416661T - 3467798/T^2. \quad (2)$$

Обе зависимости представлены на рис. 3. Как видно, расчетная кривая *3* расположена выше и круче экспериментальной зависимости (уравнение (1), кривая *2*), использование в расчетах уравнения (2) (кривая *3*) может привести к значительным погрешностям, особенно при экстраполяции в область высоких температур.

Термическое расширение гафната тербия изучали методом рентгеновской высокотемпературной дифракции на порошке. Расширение кристаллической решетки $Tb_2Hf_2O_7$ (пирохлор) носит положительный характер (рис. 4).

Температурная зависимость параметра a кубической решетки $Tb_2Hf_2O_7$ с достаточно хорошей точностью может быть представлена в виде линейного уравнения

$$a(\text{Å}) = 10.3965 + 1.4386\times10^{-4}T,\quad R^2 = 0.9997\ \ (298–1273\ \text{K}). \quad (3)$$

Дифференцирование этого уравнения и расчет относительного коэффициента термического расширения α_{298} (K^{-1}) показывает, что он практически не зависит от температуры:

$$\alpha_{298}(K^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT) = 13.78\times10^{-6},$$

тогда как текущий коэффициент термического расширения

$$\alpha_T(K^{-1}) = (1/a_T)(da/dT)$$

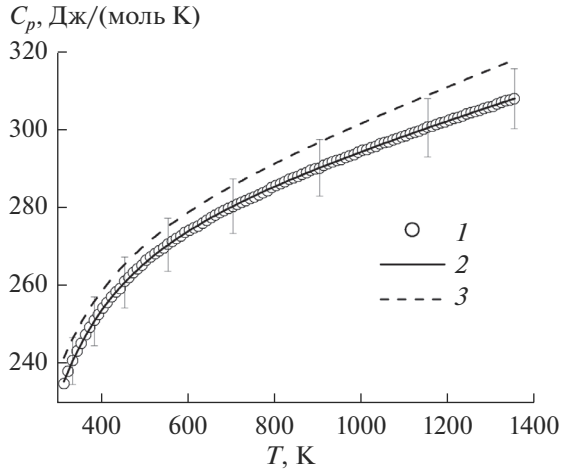

Рис. 3. Теплоемкость гафната тербия в области высоких температур: *1* – экспериментальные точки, *2* – сглаженные по уравнению (1) значения, *3* – расчет по Нейману–Коппу (уравнение (2)).

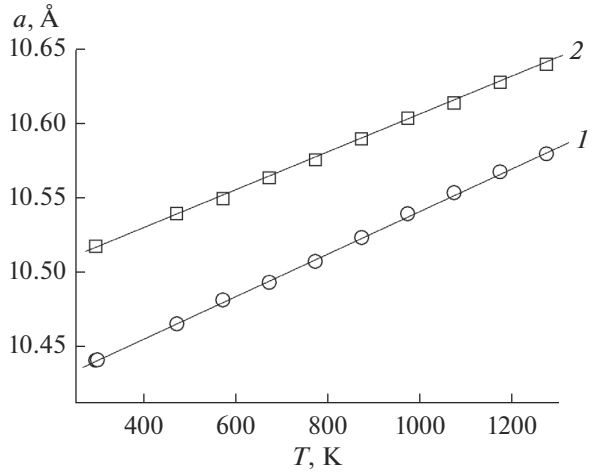

Рис. 4. Температурные зависимости параметра *a* кристаллической решетки: *1* – $Tb_2Hf_2O_7$, *2* – $Gd_2Hf_2O_7$ [12].

закономерно уменьшается при нагревании, а относительное линейное термическое расширение

$$TE\ (\%) = 100(a_T - a_{298})/a_{298}$$

увеличивается до 1.33% при 1273 K. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

На рис. 4 для сравнения приведена температурная зависимость параметра кристаллической решетки гафната гадолиния, изученная в работе [12], где также были обнаружены практически линейная зависимость параметра *a* от температуры, постоянство относительного коэффициента расширения $\alpha_{298} = 11.75\ K^{-1}$ и уменьшение при нагревании текущего коэффициента расширения α_T.

Таблица 1. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки *a*, текущего α_T и относительного линейного термического расширения *TE* гафната тербия

T, K	*a*, Å	$\alpha_T \times 10^6$, K^{-1}	*TE*, %
298	10.4396	13.78	0.00
301	10.450	13.77	0.10
473	10.464	13.75	0.23
573	10.480	13.73	0.39
673	10.492	13.71	0.50
773	10.506	13.69	0.64
873	10.522	13.67	0.79
973	10.538	13.65	0.94
1073	10.552	13.63	1.08
1173	10.566	13.62	1.21
1273	10.578	13.60	1.33

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены измерения молярной теплоемкости гафната тербия со структурой пирохлора и показано отсутствие структурных аномалий в области 310–1360 K. Экспериментальные значения теплоемкости сглажены и представлены в виде уравнения Майера–Келли.

Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции определена зависимость параметра кристаллической решетки гафната тербия при 298–1273 K и рассчитаны коэффициенты термического расширения.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 18-13-00025 с использованием оборудования ЦКП ИОНХ РАН.

Авторы благодарят А.А. Ашмарина за помощь в проведении рентгеновских исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andrievskaya E.R.* Phase Equilibria in the Refractory Oxide Systems of Zirconia, Hafnia and Yttria with Rare-Earth Oxides // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363–2388. https://doi.org/10.1016/jeurceramsoc.2008.01.009
2. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
3. *Blanchard P.E.R., Lio S., Kennedy B.J., Ling C.D., Avdeev M., Aitken J.B., Cowie B.C.C., Tadish A.* Investigating the Local Structure of Lanthanoid Hafnates $Ln_2Hf_2O_7$ via Diffraction and Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 2266–2273. https://doi.org/10.1021/jp311329q

4. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Yaroslavtsev A.A., Zubavichus Ya.V., Gayanov B.R., Jastrebov A.A., Leshchev D.S., Chernikov R.V.* Fluorite-Pyrochlore Phase Transition in Nanostructured $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = La – Lu) // J. Alloys Compd. 2016. V. 689. P. 669–679. https://doi.org/101016/j.jallcom.2016.08.019

5. *Menushenkov A.P., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Yaroslavtsev A.A.* Local Reculiarities of the Nanocrystalline Structure of Ternary Oxides $Ln_2Hf_2O_7$ (Ln = Gd, Tb, Dy) // J. Struct. Chem. 2016. V. 57. P. 1450–1458. https://doi.org/10.1134/s0022476616070210

6. *Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., Owens S.* Predicted Pyrochlore to Fluorite Disorder Temperature for $A_2Zr_2O_7$ Compositions // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603–1604. https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231

7. *Subramanian M.A., Aravamudan G., Subba Rao G.V.* Oxide Pyrochlores – A Review // Prog. Solid State Chem. 1983. V. 15. P. 55–143. https://doi.org/10.1016/0079-6786(83)90001-8

8. *Kabanova V.A., Popov V.V., Zubavichus Ya.V., Kulik E.S., Yaroslavtsev A.A., Chernikov R.V., Menushenkov A.P.* High Local Disorder in $Tb_2Hf_2O_7$ Pyrochlore Oxide Nanocrystals // J. Phys.: Conf. Ser. 2016. V. 712. 012113. https://doi.org/10.1088/1742-6596/712/1/012113

9. *Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L., Zhu D.M., Bansal N., Lee K.N., Jacobson N.S., Kapush D., Ushakov S.V., Navrotsky A.* Thermodynamics of Reaction between Gas-Turbine Ceramic Coatings and Ingested CMAS Corrodents // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2948–2964. https://doi.org/10.1111/jace.16113

10. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* Up-date of a Thermodynamic Database of the ZrO_2–Gd_2O_3–Y_2O_3–Al_2O_3 System for TBC Applications // J. Phase Equilib. Diffus. 2010. V. 32. P. 2–16. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4

11. *Anand V.K., Opherden L., Xu J., Adroja D.T., Hillier A.D., Biswas P.K., Herrmannsdörfer T., Uhlarz M., Hornung J., Wosnitza J., Canévet E., Lake B.* Evidence for a Dynamical Ground State in the Frustrated Pyrohafnate $Tb_2Hf_2O_7$ // Phys. Rev. B. 2008. V. 97. 094402. https://doi.org/10.1103/physrevb.97.094402

12. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V., Gagarin P.G., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S.* Thermal Expansion and Thermodynamic Properties of Gadolinium Hafnate Ceramics // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 12822–12829. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052

13. *Рюмин М.А., Никифорова Г.Е., Тюрин А.В., Хорошилов А.В., Кондратьева О.Н., Гуськов В.Н., Гавричев К.С.* Теплоемкость и термодинамические функции $La_2Sn_2O_7$ // Неорган. материалы. 2020. Т. 56. С. 102–109.

14. *Wieser M.E.* Atomic Weights of the Elements 2005 (IUPAC Technical Report) // Pure Appl. Chem.2006. V. 78. P. 2051–2066. https://doi.org/10.1351/pac200678112051

15. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N., Tyurin A.V., Khoroshilov A.V., Gavrichev K.S.* Dysprosium Orthotantalate Ceramics: Thermal Expansion and Heat Capacity // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892–2896. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072

16. *Popov V.V., Zubavichus Y.V., Menushenkov A.P. et al.* Lanthanide Effect on the Formation and Evolution of Nanocrystalline Structures in $Ln_2Hf_2O_7$ Compounds (Ln = Sm–Dy) // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 18–25. https://doi:10.1134/s003602361501009x

17. *Maier C.G., Kelley K.K.* An Equation for Representation of High Temperature Heat Content Data // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243–3246. https://doi.org/10.1021/ja01347a029

18. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács O.A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L.N., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya O.E.* The Thermodynamic Properties of the f-elements and their Compounds, Part 2. The Lanthanide and Actinide Oxides // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. № 14. 013101. https://doi.org/10.1063/1.4825256

19. *Pankratz L.B.* Thermodynamic Properties of Elements and Oxides // U.S. Bur. Mines Bull. 1982. V. 672. P. 188.