

УДК 544.31

ТЕРМОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОГАФНАТОВ НЕОДИМА И ГАДОЛИНИЯ

© 2023 г. П. Г. Гагарин^a*, А. В. Гуськов^a, В. Н. Гуськов^a, А. В. Хорошилов^a, К. С. Гавричев^a

^aИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gagarin@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 22.05.2023 г.

После доработки 30.05.2023 г.

Принята к публикации 31.05.2023 г.

Выполнены синтез и идентификация цирконатогафнатов неодима и гадолия структурного типа пироксидов. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1800 К измерена теплоемкость образцов. С помощью высокотемпературной дифрактометрии определены температурные зависимости параметров кубических решеток и оценены коэффициенты термического расширения в диапазоне 298–1273 К. Методом лазерной вспышки измерена теплопроводность образцов и проведен расчет температурных зависимостей теплопроводности с учетом пористости образцов.

Ключевые слова: цирконатогафнаты, теплоемкость, термическое расширение, теплопроводность

DOI: 10.31857/S0044457X23600974, EDN: YENMIQ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконаты и гафнаты лантаноидов структурного типа пироксидов признаны перспективными высокотемпературными теплозащитными материалами для газотурбинных установок и двигателей внутреннего сгорания [1–3]. В отличие от стабилизированного иттрием диоксида циркония YSZ, который применяется в качестве термобарьерного материала и имеет температурный предел эксплуатации ~1200°C [4], у пироксидов общей формулы Ln₂M₂O₇ (M = Zr, Hf) отсутствуют структурные переходы в области существования вплоть до температур ~1800–2400°C [5, 6]. Предполагается, что цирконаты и гафнаты лантаноидов обладают удовлетворительной коррозионной стойкостью по отношению к оксидам группы CMAS (оксиды кальция, магния, алюминия и кремния), являющимся основными загрязнителями атмосферного воздуха и представляющим наибольшую опасность для высокотемпературных защитных покрытий [7–10]. Кроме того, теплопроводность цирконатов (~1.0–1.6 Вт/(м К)) ниже, чем стабилизированного оксидом иттрия диоксида циркония YSZ (~2.5 Вт/(м К)) [1, 11–13]. Гафнаты менее изучены, и только для гафната лантана приводится значение теплопроводности 1.3 Вт/(м К) при 1000°C [3], что также ниже, чем у YSZ. Авторы [14] методом лазерной вспышки изучали теплопроводность некоторых цирконатов структурного типа пироксидов (La, Nd, Eu

и Gd) и обнаружили ее понижение в ряду La₂Zr₂O₇...Gd₂Zr₂O₇. Дилатометрические исследования, проведенные в той же работе, показали, что коэффициенты термического расширения (КТР) в интервале температур 300–1700 К составляют ~(8–11) × 10⁻⁶ К⁻¹, причем повышение КТР наблюдается при переходе от цирконата лантана к цирконату гадолия. Термическое расширение цирконатов и гафнатов лантаноидов структурного типа пироксидов исследовали методом высокотемпературной дифракции в работах [15, 16]. Установлено, что в области температур 400–1600 К относительные коэффициенты термического расширения возрастают, за исключением КТР гафната самария, однако авторы оценивают достоверность метода в ±5%. При этом наименьшие КТР наблюдали также для соединений лантана, а максимальными значениями характеризовались соединения гадолия. Термическое расширение гафнатов лантаноидов (La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb) исследовано методом высокотемпературной дифракции в интервале температур 300–1300 К и наряду с измерениями высокотемпературной теплоемкости при 300–1350 К представлено в работах [17–23]. Показано, что относительные коэффициенты линейного термического расширения увеличиваются в ряду La₂Hf₂O₇...Tb₂Hf₂O₇ от 10 до 14 × 10⁻⁶ К⁻¹ при 1273 К. Теплоемкость цирконатов лантаноидов измерена ранее и приведена в работе [24]. Темпе-

ратурные зависимости теплоемкости имеют первоочередное значение не только для расчета термофизических свойств, например, теплопроводности, но и для оценки на основе термодинамического моделирования высокотемпературной стойкости веществ в условиях контакта с агрессивными средами, в том числе CMAS [10]. Теплопроводность цирконатов неодима и гадолиния была измерена в работе [25] методом лазерной вспышки при 300–1000 К и показано, что она практически в два раза ниже, чем у YSZ. Теплопроводность гафната неодима измеренная в работе [26], изменяется от 3 Вт/(м К) при 300 К до 2 Вт/(м К), а затем возвращается к начальному значению при 1000 К. Теплопроводность гафната гадолиния, найденная в работе [27] в диапазоне 300–1500 К, претерпевает плавное понижение от 2.7 до 2.0 Вт/(м К) без экстремумов.

В рядах цирконатов и гафнатов лантаноидов физико-химические свойства (теплоемкость, КТР, теплопроводность и др.) изменяются дискретно от соединения к соединению. Изучение взаимных твердых растворов открывает путь к созданию материалов с плавным регулированием целевых параметров. Ранее нами исследованы термодинамические свойства твердых растворов $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$, $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ и $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$ и показано, что параметры структуры и их термодинамические свойства подчиняются правилу аддитивности [28]. Свойства твердых растворов типа $\text{Ln}_2\text{ZrHfO}_7$ в литературе не описаны, имеется лишь информация о синтезе $\text{La}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ [29–31], а также об изучении физико-химических свойств керамик в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{–ZrO}_2\text{–HfO}_2$ [32].

Целью настоящей работы является изучение теплоемкости цирконатогафнатов неодима и гадолиния, цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния в интервале температур 310–1800 К, термического расширения и теплопроводности цирконатогафнатов неодима и гадолиния в области 298–1273 К, а также дополнительное изучение теплоемкости цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния в более широком диапазоне температур (310–1800 К) по сравнению с выполненными ранее измерениями.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Цирконатогафнаты неодима и гадолиния получали методом обратного осаждения. Исходными веществами служили сесквиоксиды неодима и гадолиния (99.99 мас. %), оксихлорид циркония $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (99.99 мас. %) и диоксид гафния (99.99 мас. %) производства ООО “Ланхит”, соляная кислота (35–38 мас. % HCl , ос. ч.) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH) производства ООО “Химмед”. Синтез и измерения теплоемкости методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии и термического расширения методом высокотемпературной рентгеновской дифракции описаны ранее в работах [19, 33]. Исследование фазового состава образцов проводили на станции Белок/РСА Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ – Курчатов) [34], оборудованной двумерным CCD-детектором Rayonix SX165 ($\lambda = 0.7516 \text{ \AA}$, Si-монокроматор). Измерения проводили при комнатной температуре. Образец закрепляли в криопетле с помощью вакуумного масла. Съемку проводили в геометрии пропускания, расстояние между образцом и детектором составляло 150 мм, а угол отклонения равен 29.5° от оси прямого пучка для максимизации угловой шкалы. Размер пучка фотонов $400 \times 400 \text{ мкм}^2$. Время съемки одного образца составляло 5 мин. Дифрактограммы приведены к одномерному виду $I(2\theta)$ с использованием азимутального интегрирования в программе Dionis [35], аппаратное уширение дифракционных линий учтено за счет измерения сертифицированного стандарта LaB_6 (NIST № 660a, пр. гр. $Pm\bar{3}m$, $a = 4.1569162(1) \text{ \AA}$ при $T = 22.5^\circ\text{C}$). Определение фазового состава проводили с использованием базы данных PDF-4+ с помощью метода корундовых чисел [36]. Элементный анализ на соотношение металлов выполняли методом ICP на приборе Thermo Scientific iCAP XR. Морфологию поверхности изучали с помощью электронного микроскопа Tescan Amber. Термический анализ и измерение теплоемкости образцов в интервале 310–1800 К проводили на установке термического анализа DSC 404 F1 Pegasus® фирмы Netzsch. Термическое расширение изучали, используя дифрактометр Bruker D8 Discover A25 с высокотемпературной приставкой НТК 1200N. Измерения температуропроводности проводили на приборе Netzsch LFA 457 MicroFlash. Молекулярную массу соединений рассчитывали на основе рекомендаций [37].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований синтезированы образцы цирконатогафнатов неодима и гадолиния. Для измерения теплоемкости индивидуальных цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния использовали те же образцы, что и в работах [19, 22, 24]. Рентгеновские дифракционные исследования показали, что полученные образцы были однофазными, имели структурный тип пироклора ($Fd\bar{3}m$), не содержали примесей и не являлись наноразмерными. Параметры кубической решетки и состав образцов приведены в табл. 1. Дифрактограммы цирконатогафнатов неодима и гадолиния приведены на рис. 1. Морфология поверхности образцов приведена в приложении (рис. S1) и соответствует удовлетворительной закристаллизованности полученных образцов. Анализ дифракционных отражений по Шереру пока-

Таблица 1. Состав, параметры кристаллической структуры, молекулярные массы и рентгеновская плотность синтезированных цирконатов, гафнатов и цирконатогафнатов неодима и гадолиния структурного типа пирохлора $\text{Ln}_2\text{B}_2\text{O}_7$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$; $\text{B} = \text{Zr}, \text{Hf}$

Соединение	Содержание металла, ат. %				a , Å	М. м., г/моль	ρ_T , г/см ³
	Nd	Gd	Zr	Hf			
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	50.2	—	49.8	—	10.664(4)	582.9238	6.383
$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	50.0	—	—	50.0	10.651(4)	751.4898	8.259
$\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$	50.9	—	24.4	24.8	10.64788(3)*	670.1898	7.372
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	—	49.1	—	50.9	10.518(8)	608.9438	6.950
$\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	—	50.1	—	49.9	10.455(4)	783.4758	9.104
$\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$	—	49.1	25.4	25.5	10.52370(3)*	696.2098	7.933

* Получено на синхротронном излучении.

зал, что ОКР имеют размеры >100 нм и, следовательно, не являются наноразмерными, полученные при выполнении настоящей работы данные не требуют внесения поправок на размерность образцов.

Найденные в результате химического анализа соотношения металлов в образцах (табл. 1) включают неопределенности химического анализа (до ± 0.8 ат. %). Возможные отклонения от стехиометрии до 1 ат. %, по оценкам [38], не могут внести существенных искажений в теплоемкость и тем более в теплопроводность и термическое расширение.

Молярную теплоемкость цирконатов, гафнатов и цирконатогафнатов неодима и гадолиния измеряли с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 310–1800 К. Экспериментальные результаты приведены в приложении (табл. S1–S6). Сглаживание экспериментальных данных и расчет термодинамических функций выполнены с помощью программы CpFit [39, 40] (табл. 2–4). Температурные зависимости теплоемкости изученных образцов также представлены в виде уравнения Майера–Келли [41], параметры которого приведены в табл. 5. На рис. 2 приведены температурные зависимости молярной теплоемкости цирконатогафнатов неодима (1) и гадолиния (3). Видно, что в пределах погрешности метода ДСК, определяемой как $\pm 2.5\%$, экспериментальные кривые практически совпадают с аддитивно рассчитанными из теплоемкости двойных оксидов зависимостями $1/2[C_p(\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 2) и $1/2[C_p(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (кривая 4). Теплоемкость цирконатогафната неодима (1) на рис. 2 располагается выше теплоемкости цирконатогафната гадолиния (3), несмотря на увеличение массы последнего. Такая величина теплоемкости $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ обеспечивается вкладом в нее взаимодействия 4f-электронной оболочки с кристаллическим полем (аномалия Шоттки), а относитель-

ное понижение теплоемкости $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ связано с лантаноидным сжатием [42].

Термическое расширение. Температурные зависимости параметров кристаллических решеток цирконатогафнатов неодима и гадолиния изучали методом высокотемпературной дифракции в интервале 298–1273 К. Результаты измерений представлены в табл. 6 и на рис. 3. Температурные зависимости параметров решеток $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ удовлетворительно описываются линейными уравнениями:

$$a(\text{Å}) = (10.6171 \pm 0.0006) + (1.0688 \pm 0.0096) \times 10^{-6} T, \quad R^2 = 0.9999, \quad (1)$$

$$a(\text{Å}) = (10.5440 \pm 0.0011) + (1.1794 \pm 0.0147) \times 10^{-6} T, \quad R^2 = 0.9992. \quad (2)$$

Относительные линейные коэффициенты термического расширения рассчитывали из соотношения:

$$a_{298} (\text{K}^{-1}) = (1/a_{298})(da/dT). \quad (3)$$

Полученные значения ($\alpha_{298} = 10.04 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\alpha_{298} = 11.05 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ для $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$) не зависят от температуры в исследованном интервале, так как уравнения (1) и (2) имеют линейный вид и не содержат членов второй и более высоких степеней, в то время как наклоны температурных зависимостей параметров, определяющих линейные коэффициенты термического расширения (уравнение (3)), разные.

Значения текущего коэффициента термического расширения (α_T):

$$a_T (\text{K}^{-1}) = (1/a_T)(da/dT) \quad (4)$$

приведены в табл. 6, как и величины относительного линейного расширения TE :

$$TE (\%) = 100 \times (a_T - a_{298})/a_{298}. \quad (5)$$

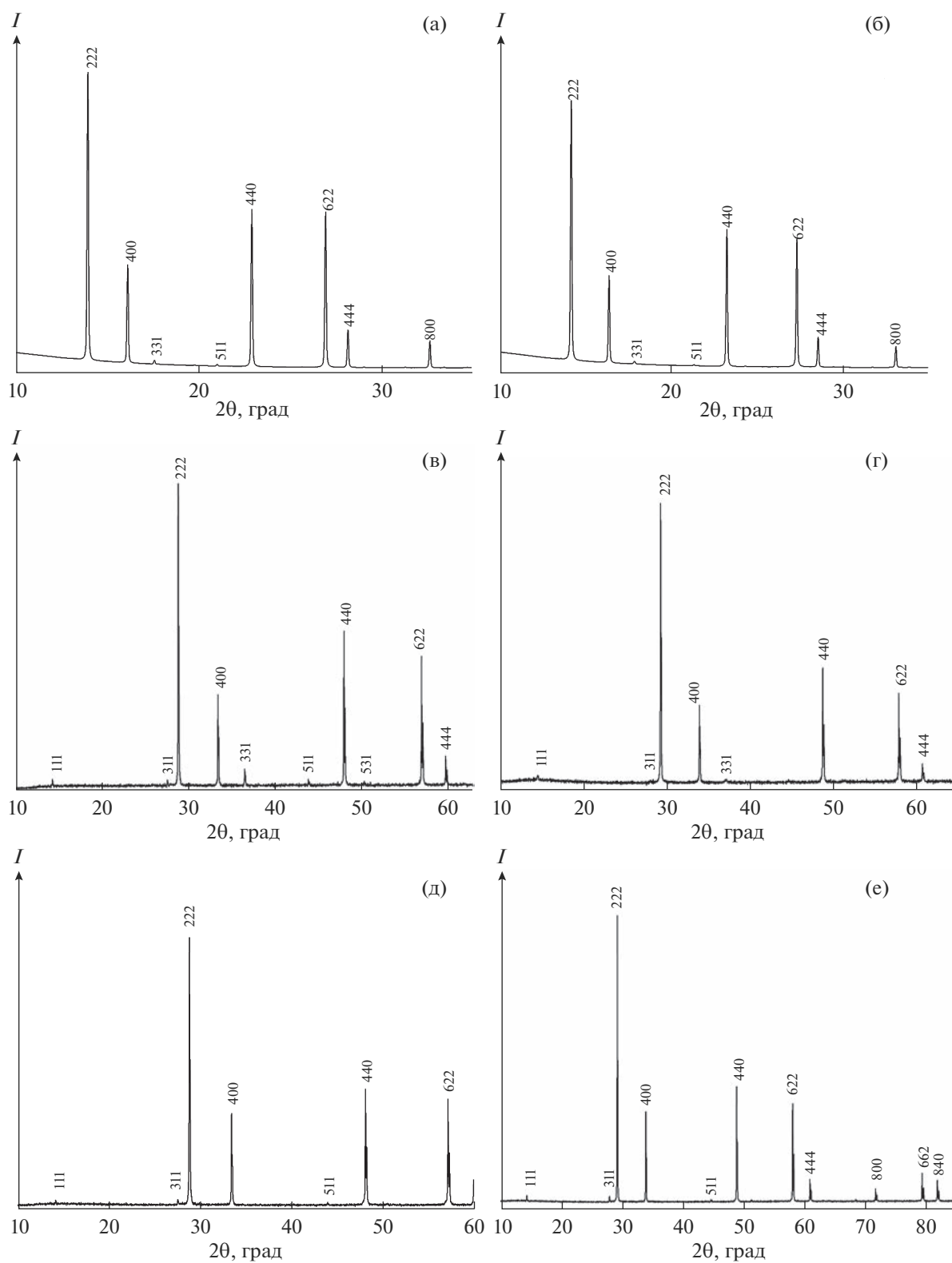


Рис. 1. Дифрактограммы $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.64788(3) \text{ \AA}$ (а); $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$, $a = 10.52370(3) \text{ \AA}$ (б); $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $a = 10.664(4) \text{ \AA}$ (в); $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $a = 10.651(4) \text{ \AA}$ (г); $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $a = 10.518(8) \text{ \AA}$ (д); $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $a = 10.455(4) \text{ \AA}$ (е), структурный тип пироклора $Fd\bar{3}m$. Данные (а), (б) получены на синхротронном излучении, остальные – в $\text{CuK}\alpha$ -излучении, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$.

Таблица 2. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции цирконатов неодима и гадолиния

T, K	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
$Nd_2Zr_2O_7$				
298.15	231.3	0	0	0
300	232.0	1.433	428.6	0.00433
318	238.0	15.13	4660	0.476
350	246.8	38.38	12420	2.894
400	257.1	72.04	25030	9.465
450	264.6	102.8	38080	18.15
500	270.3	131.0	51460	28.04
600	278.7	181.0	78940	49.47
700	285.0	224.5	107100	71.44
800	290.0	262.9	135900	93.02
900	294.4	297.3	165100	113.8
1000	298.3	328.5	194800	133.8
1100	301.9	357.1	224800	152.8
1200	305.4	383.6	255100	170.9
1300	308.7	408.1	285800	188.2
1400	311.9	431.1	316900	204.8
1500	315.0	452.7	348200	220.6
1600	318.1	473.2	379900	235.8
1700	321.2	492.6	411800	250.3
1800	324.1	511.0	444100	264.3
$Gd_2Zr_2O_7$				
298.15	222.5	0	0	0
300	223.1	1.378	412.3	0.004253
318	228.7	14.55	4480	0.4562
350	237.0	36.88	11940	2.776
400	246.9	69.21	24050	9.091
450	254.5	98.74	36590	17.44
500	260.6	125.9	49470	26.94
600	270.2	174.3	76030	47.56
700	278.0	216.5	103450	68.75
800	284.7	254.1	131600	89.61
900	290.9	288.0	160400	109.8
1000	296.7	319.0	189800	129.2
1100	302.4	347.5	219700	147.8
1200	308.0	374.1	250200	165.5
1300	313.4	398.9	281300	182.5
1400	318.7	422.3	312900	198.8
1500	323.8	444.5	345000	214.5
1600	328.6	465.6	377700	229.5
1700	333.3	485.6	410800	244.0
1800	337.7	504.8	444300	258.0

Таблица 3. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции гафнатов неодима и гадолиния

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
$Nd_2Hf_2O_7$				
298.15	232.8	0	0	0
300	233.3	1.442	431.2	0.00467
320	238.4	16.67	5150	0.576
350	245.0	38.33	12400	2.900
400	253.9	71.65	24890	9.437
450	260.8	102.0	37760	18.06
500	266.3	129.7	50940	27.86
600	275.0	179.1	78030	49.06
700	281.7	222.0	105900	70.77
800	287.5	260.0	134300	92.09
900	292.8	294.2	163400	112.7
1000	297.6	325.3	192900	132.4
1100	302.2	353.9	222900	151.3
1200	306.6	380.4	253300	169.3
1300	310.9	405.1	284200	186.5
1400	315.2	428.3	315500	202.9
1500	319.5	450.2	347200	218.7
1600	323.7	470.9	379400	233.8
1700	328.0	490.7	412000	248.3
1800	332.4	509.5	445000	262.3
$Gd_2Hf_2O_7$				
298.15	223.1	0	0	0
300	223.7	1.382	413.3	0.00433
320	229.5	16.01	4947	0.550
350	236.9	36.92	11950	2.780
400	246.5	69.21	24050	9.097
450	253.6	98.68	36560	17.44
500	259.0	125.7	49380	26.93
600	266.6	173.6	75690	47.49
700	271.8	215.1	102600	68.54
800	276.0	251.7	130000	89.20
900	279.7	284.4	157800	109.1
1000	283.1	314.1	185900	128.1
1100	286.5	341.2	214400	146.3
1200	289.7	366.3	243200	163.6
1300	292.7	389.6	272400	180.1
1400	295.6	411.4	301800	195.9
1500	298.3	431.9	331500	210.9
1600	300.9	451.2	361400	225.3
1700	303.3	469.5	391600	239.2
1800	305.4	486.9	422100	252.5

Таблица 4. Сглаженная теплоемкость и термодинамические функции цирконатогафнатов неодима и гадолиния

T , К	$C_p^\circ(T)$, Дж/(моль К)	$S^\circ(T) - S^\circ(298.15)$, Дж/(моль К)	$H^\circ(T) - H^\circ(298.15)$, Дж/моль	$\Phi^\circ(T)$, Дж/(моль К)
$\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$				
298.15	228.8	0	0	0
300	229.4	1.417	423.9	0.00400
318	234.9	14.95	4604	0.4720
350	243.0	37.87	12250	2.870
400	252.7	70.98	24660	9.330
450	260.0	101.2	37480	17.88
500	266.0	128.9	50640	27.62
550	271.0	154.5	64070	38.00
600	275.5	178.3	77730	48.71
700	283.0	221.3	105700	70.36
800	289.3	259.5	134300	91.66
900	294.7	293.9	163500	112.3
1000	299.7	325.2	193200	132.0
1100	304.3	354.0	223400	150.9
1200	308.7	380.7	254100	169.0
1300	313.2	405.6	285200	186.2
1400	317.6	428.9	316700	202.7
1500	322.1	451.0	348700	218.5
1600	326.7	471.9	381100	233.7
1700	331.3	491.9	414000	248.3
1800	336.0	511.0	447400	262.4
$\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$				
298.15	224.3	0	0	0
300	224.8	1.389	415.4	0.00433
318	230.1	14.65	4511	0.4645
350	237.8	37.08	12000	2.793
400	246.9	69.46	24130	9.136
450	253.7	98.95	36650	17.50
500	259.0	126.0	49480	27.02
600	267.1	174.0	75810	47.61
700	273.1	215.6	102800	68.70
800	277.9	252.4	130400	89.40
900	281.9	285.3	158400	109.4
1000	285.5	315.2	186700	128.5
1100	288.8	342.6	215500	146.7
1200	291.9	367.9	244500	164.1
1300	295.0	391.4	273800	180.7
1400	298.1	413.3	303500	196.5
1500	301.1	434.0	333500	211.7
1600	304.1	453.5	363700	226.2
1700	306.9	472.0	394300	240.1
1800	309.7	489.7	425100	253.5

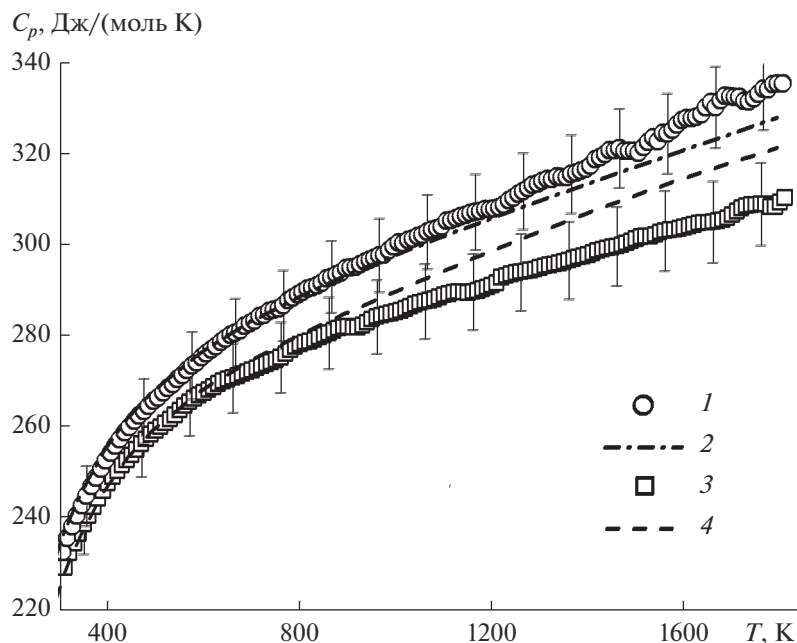


Рис. 2. Экспериментальная молярная теплоемкость цирконатагафната неодима (1); $1/2[C_p(\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (2); гадолиния (3) и $1/2[C_p(\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) + C_p(\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)]$ (4).

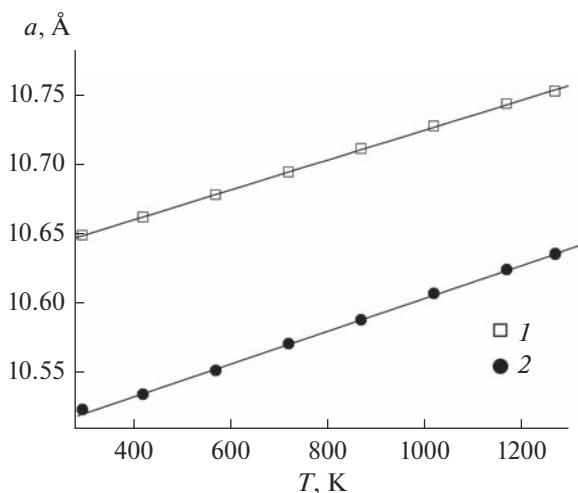


Рис. 3. Температурные зависимости параметров a кубических решеток $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ (1) и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ (2).

Температуропроводность и теплопроводность.

Температуропроводность цирконатагафнатов неодима и гадолиния измерена методом лазерной вспышки в интервале температур 298–1273 К и вместе с рассчитанной теплопроводностью приведена в табл. 7 и на рис. 4. Расчет теплопроводности проводили по соотношениям:

$$k' = C_p \rho \alpha, \quad (6)$$

где k' – теплопроводность образца с плотностью ρ , α – его температуропроводность.

Переход к теплопроводности для беспористых образцов осуществляли в соответствии с рекомендациями [43]:

$$k'/k = 1 - 4/3\phi; \quad \phi = 1 - \rho/\rho_T, \quad (7)$$

Таблица 5. Коэффициенты уравнения Майера–Келли $C_p(\text{Дж}/(\text{моль К})) = A + B \times T - C/T^2$ для цирконатагафнатов, цирконатов и гафнатов неодима и гадолиния, $T = 310\text{--}1800$ К

Соединение	A	B	C	R^2
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	274.6	0.0283167	4618800.8	0.9993
$\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	262.5	0.0342277	3406703.9	0.9989
$\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$	262.3	0.0413104	4150150.3	0.9993
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	252.1	0.0487308	3948357.2	0.9997
$\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	262.9	0.0246751	4157392.9	0.9953
$\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$	262.9	0.0267559	4237955.2	0.9995

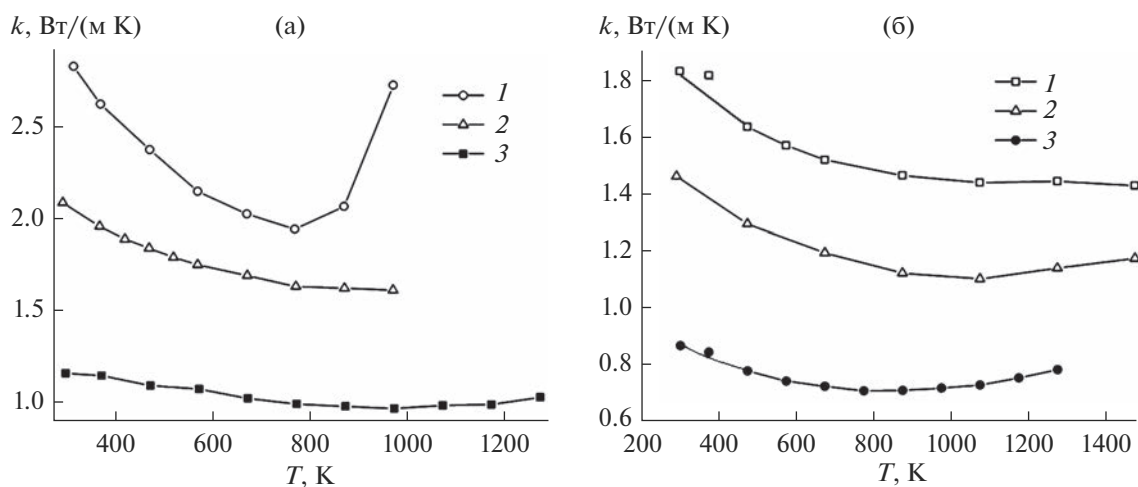


Рис. 4. Теплопроводность а) $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1) [26], $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2) [25], $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ (3); б) $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (1) [27], $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (2) [25], $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$ (3).

где k – теплопроводность беспористого образца, ϕ – пористость, ρ_T – теоретическая (рентгеновская) плотность образца.

Плотность образцов ρ определяли методом гидростатического взвешивания.

Таблица 6. Термическое расширение $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$. Температурная зависимость параметра a , текущего коэффициента линейного термического расширения (α_T) и линейное относительное термическое расширение (TE)

T , К	a , Å	$\alpha_T \times 10^{-6}$, K^{-1}	TE , %
$\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$			
298	10.649	10.04	0.00
423	10.662	10.03	0.13
573	10.678	10.01	0.29
723	10.694	9.99	0.45
873	10.711	9.98	0.62
1023	10.727	9.96	0.78
1173	10.743	9.95	0.94
1273	10.752	9.94	1.03
$\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$			
298	10.525	11.05	0.00
423	10.536	11.04	0.11
573	10.553	11.02	0.28
723	10.572	11.00	0.47
873	10.589	10.98	0.64
1023	10.608	10.96	0.83
1173	10.625	10.95	1.00
1273	10.636	10.93	1.11

На рис. 4 представлены экспериментальные кривые теплопроводности в диапазоне 300–1300 К для гафнатов (кривая 1), цирконатов (кривая 2) и цирконатогафнатов (кривая 3) неодима (а) и гадолиния (б). Отметим, что теплопроводность уменьшается с повышением температуры до ~1000 К в результате уменьшения влияния фононной проводимости, которая характерна для диэлектрических поликристаллических материалов, тогда как при более высоких температурах преобладает тепловое излучение [44]. Как видно из рис. 4а и 4б, в обоих случаях теплопроводность понижается в ряду гафнат–цирконат–цирконатогафнат, а также при переходе к более тяжелому лантаноиду, что согласуется с теоретическими представлениями и объясняется уменьшением пробега фононов в результате искажения кристаллической структуры из-за различий в величине ионных радиусов Zr^{4+} и Hf^{4+} . Наиболее четко влияние искажения решетки, вызванного внедрением ионов с разными массами, наблюдается для высокоэнтропийных оксидов [45].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Цирконатогафнаты неодима и гадолиния структурного типа пироклора ($Fd3m$) синтезированы и охарактеризованы с помощью РФА, РЭМ и элементного анализа. В интервале температур 310–1800 К измерена молярная теплоемкость $\text{Nd}_2\text{ZrHfO}_7$ и $\text{Gd}_2\text{ZrHfO}_7$, а также $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($\text{RE} = \text{Nd}, \text{Gd}$), теплоемкость которых исследована ранее в области 310–1300 К, и установлено отсутствие структурных превращений. Температурные зависимости теплоемкости представлены в численной форме и в виде уравнения Майера–Келли. Определены температурные зависимости параметров a кубических решеток цирко-

Таблица 7. Температуропроводность образцов плотностью ρ и пористостью ϕ и теплопроводность беспористых образцов цирконатогафнатов и гафнатов неодима и гадолиния

Nd ₂ ZrHfO ₇ , $\rho = 5.34 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.270$			Gd ₂ ZrHfO ₇ , $\rho = 6.15 \text{ г/см}^3$, $\phi = 0.312$		
T, К	α , мм ² /с	k, Вт/(м К)	T, К	α , мм ² /с	k, Вт/(м К)
298.7	0.406	0.99	300.1	0.307	0.86
373.0	0.370	0.98	373.2	0.277	0.84
473.2	0.332	0.93	473.4	0.241	0.77
573.3	0.314	0.91	573.4	0.222	0.74
673.4	0.291	0.87	673.4	0.211	0.72
773.4	0.276	0.85	773.4	0.202	0.70
873.5	0.267	0.83	873.5	0.199	0.70
973.7	0.259	0.82	973.7	0.198	0.71
1073.6	0.259	0.84	1073.6	0.198	0.73
1173.4	0.256	0.84	1173.7	0.202	0.75
1273.4	0.262	0.87	1273.7	0.207	0.78

натогафнатов неодима и гадолиния и показано, что относительные линейные коэффициенты теплового расширения в области 298–1273 К остаются практически постоянными. Температуропроводность цирконатогафнатов неодима и гадолиния и гафнатов неодима и гадолиния измерена в диапазоне 298–1273 К, рассчитаны значения теплопроводности. Обнаружено, что теплопроводность цирконатогафнатов меньше, чем двойных оксидов. Полученные данные могут быть использованы при разработке термобарьерных и защитных покрытий для газотурбинных установок и авиадвигателей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых ученых – кандидатов наук, МК–2479.2022.1.3.

Измерения теплоемкости Nd₂Hf₂O₇ и Gd₂Hf₂O₇ выполнены при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для А.В. Гуськова

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Онлайн версия содержит дополнительные материалы, доступные по адресу <https://doi.org/10.31857/S0044457X23600974>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Vassen R., Cao X., Tietz F. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2023. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01506.x>
2. *Mikusiewicz M., Migas D., Moskal G.* // J. Surf. Coat. Technol. 2018. V. 354. P. 66. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.08.096>
3. *Liang P., Dong S., Zeng J. et al.* // Ceram. Int. 2019. V. 45. P. 22432. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07235>
4. *Padture N.P., Gell M., Jordan E.H.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
5. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
6. *Арсеньев П.А., Глушкова В.Б., Евдокимов А.А. и др.* Соединения редкоземельных элементов: цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты. М.: Наука, 1985. 261 с.
7. *Wang Y., Ma Z., Liu L., Liu Y.* // J. Adv. Ceram. 2021. V. 10. P. 1380. <https://doi.org/10.1007/s40145-021-0514-x>
8. *Chen H-F., Zhang C., Song P. et al.* // Rare Metals. 2020. V. 39. P. 498. <https://doi.org/10.1007/s12598-019-01307-1>
9. *Cong L., Li W., Song Q. et al.* // Corros. Sci. 2022. V. 209. P. 110714. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110714>
10. *Poerschke D.L., Levi C.G.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2015. V. 35. P. 681. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.006>
11. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. V. 85. P. 3031. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
12. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // J. Nucl. Mater. 1997. V. 249. P. 259. [https://doi.org/10.1016/s0022-3115\(97\)00235-3](https://doi.org/10.1016/s0022-3115(97)00235-3)

13. *Suresh G., Seenivasan G., Krishnaniah M.V. et al.* // *J. Alloys Compd.* 1998. V. 269. P. L9. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00629-4](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00629-4)
14. *Lehmann H., Pitzer D., Pracht G. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2003. V. 86. P. 1338. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2003.tb03473.x>
15. *Govindan Kutti K.V., Rajagopalan S., Mathews C.K.* // *Mater. Res. Bull.* 1994. V. 29. P. 759. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(94\)90201-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(94)90201-1)
16. *Kutti K.V.G., Rajagopalan S., Auvathraman R.* // *Thermochim. Acta.* 1990. V. 168. P. 205. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(90\)80639-G](https://doi.org/10.1016/0040-6031(90)80639-G)
17. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1017. <https://doi.org/1134/S0036023621070056>
18. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 861. <https://doi.org/1134/S0036023621060103>
19. *Guskov V.N., Gagarin P.G., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 20733. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.057>
20. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. P. 1015. <https://doi.org/10.1134/S0020168521100046>
21. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1710. <https://doi.org/10.1134/S0036023621110085>
22. *Guskov V.N., Tyurin A.V., Guskov A.V. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 12822. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.02.052>
23. *Guskov A.V., Gagarin P.G., Guskov V.N. et al.* // *Inorg. Mater.* 2021. V. 57. P. 710. <https://doi.org/10.1134/S0020168521070074>
24. *Guskov V.N., Gavrichev K.S., Gagarin P.G. et al.* // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2019. V. 64. P. 1265. <https://doi.org/10.1134/S0036023619100048>
25. *Wu J., Wei X., Padture N.P. et al.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. P. 3031. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>
26. *Shlyakhtina A.V., Kondrat'eva O.N., Nikiforova G.E. et al.* // *Mater. Res. Bull.* 2022. V. 155. P. 111971. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2022.111971>
27. *Yang P., An Y., Yang D. et al.* // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 13. P. 21367. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.234>
28. *Гуськов В.Н., Гагарин П.Г., Тюрин А.В. и др.* // *Журн. физ. химии.* 2020. Т. 94. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S0044453720020120>
29. *Сухаревский Б.Я., Зоз Е.И., Гавриш А.М. и др.* // *Докл. АН СССР.* 1977. Т. 237. С. 589.
30. *Зоз Е.И., Гавриш А.М., Гулько Н.В.* // *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. С. 109.
31. *Зоз Е.И., Яковенко Н.Г., Николаенко А.А.* // *Неорган. материалы.* 1979. Т. 15. С. 310.
32. *Бакрадзе М.М., Доронин О.Н., Артеменко Н.И. и др.* // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. С. 695. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050032>
33. *Ryumin M.A., Nikiforova G.E., Tyurin A.V. et al.* // *Inorg. Mater.* 2020. V. 56. P. 97. <https://doi.org/10.1134/S0020168520010148>
34. *Svetogorov R.D., Dorovatovskii P.V., Lazarenko V.A. et al.* // *Cryst. Res. Technol.* 2020. V. 55. № 5. P. 1900184. <https://doi.org/10.1002/crat.201900184>
35. *Svetogorov R.D.* Computer program Dionis – Diffraction Open Integration Software: RF, Certificate of State Registration No. 2018660965, 30.08.2018.
36. *Hubbard C.R., Evans E.H., Smith D.K.* // *J. Appl. Crystallogr.* 1976. V. 9. № 2. P. 169. <https://doi.org/10.1107/S0021889876010807>
37. *Meija T.B., Coplen M., Berglund W.A. et al.* // *Pure Appl. Chem.* 2016. V. 88. P. 265. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0305>
38. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. P. 2892. <https://doi.org/2020.09072>
39. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad.* 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
40. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // *J. Chem. Eng. Data.* 2013. V. 58. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
41. *Maier C.G., Kelley K.K.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
42. *Tari A.* // *Sci. World.* 2003. P. 211. https://doi.org/10.1142/9781860949395_0006
43. *Schlichting K.W., Padture N.P., Klemens P.G.* // *J. Mater. Sci.* 2001. V. 36. P. 3003. <https://doi.org/10.1023/a:1017970924312>
44. *Chen H., Gao Y., Liu Y. et al.* // *J. Alloys Compd.* 2009. V. 480. № 2. P. 843. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.02.081>
45. *Guo X., Yu Y., Ma W. et al.* // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 24. P. 36084. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.08.122>