

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ
ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 544.31

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ
ГАФНАТА ЕВРОПИЯ ПРИ 298–1300 К

© 2021 г. А. В. Гуськов^а, П. Г. Гагарин^а, В. Н. Гуськов^а*, А. В. Хорошилов^а, К. С. Гавричев^а

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

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

Поступила в редакцию 27.04.2021 г.

После доработки 18.05.2021 г.

Принята к публикации 20.05.2021 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии и высокотемпературной дифрактометрии выполнены измерения молярной теплоемкости и термического расширения кристаллической решетки гафната европия структурного типа пирохлора в интервале температур 298–1300 К. Структурные превращения $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в этой области температур отсутствуют. Оценены коэффициенты термического расширения гафната европия.

Ключевые слова: термическое расширение, термодинамические функции, гафнат европия, пирохлоры

DOI: 10.31857/S0044457X21110088

ВВЕДЕНИЕ

Гафнат европия $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора ($Fd3m$) кристаллизуется при соотношении металлов $\text{Eu} : \text{Zr} = 1 : 1$ в области непрерывных твердых растворов на основе диоксида гафния $(1-x)\text{EuO}_{1.5} \cdot x\text{HfO}_2$ ($x \approx 0.45-1.0$), имеющих кристаллическую структуру разупорядоченного флюорита $Fm3m$. Кристаллизация пирохлоров происходит под действием высокой температуры (1600–1900 К), активизирующей диффузионные процессы [1]. Гафнат европия относится к высокотемпературным оксидам и не имеет структурных превращений вплоть до температуры перехода в структуру разупорядоченного флюорита (~2500–2700 К) [2–5]. Это соединение, как и другие цирконаты и гафнаты редкоземельных элементов (РЗЭ), имеет хороший потенциал практического применения в атомной промышленности и энергетике [6–8]. Особый интерес представляет разработка защитных покрытий для высокотемпературных энергетических установок — газовых турбин (thermal barrier coatings, ТВС) и двигателей самолетов (thermal/environmental coatings, ТВС/ЕВС) [9–11]. Высокая химическая инертность и коррозионная стойкость гафнатов и цирконатов РЗЭ, которая должна обеспечить надежность покрытий, нуждается в подтверждении, особенно при высокотемпературном контакте с оксидами группы CMAS (calcium-magnesium-alumina-silicate). Экспериментальные исследования достаточно затратны и трудоемки, однако эту проблему мож-

но решить методами химической термодинамики — моделированием химических равновесий при высоких температурах [12, 13]. Достоинством такого подхода является элиминирование кинетических факторов, осложняющих экспериментальные измерения. Для проведения модельных расчетов требуются надежные данные по температурной зависимости термодинамических функций: теплоемкости, энтропии, приращения энтальпии и энергии Гиббса в максимально широком температурном диапазоне. Высокотемпературную теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) в атмосфере гелия в интервале температур 373–1073 К [14], а также рассчитывали из результатов измерений приращения энтальпии в диапазонах 774–1679 [15] и 977–1738 К [16], полученных методом калориметрии сброса (drop-calorimetry). Полученные в работе [14] данные кажутся завышенными, а результаты [15] и [16] не слишком согласуются между собой, особенно в области температур выше 1000 К. Важной характеристикой высокотемпературных керамических материалов являются параметры термического расширения. Цель настоящего исследования — измерение методом ДСК молярной теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в диапазоне температур 298–1300 К, исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки методом рентгеновской дифракции и оценка коэффициентов термического расширения в интервале 298–1300 К.

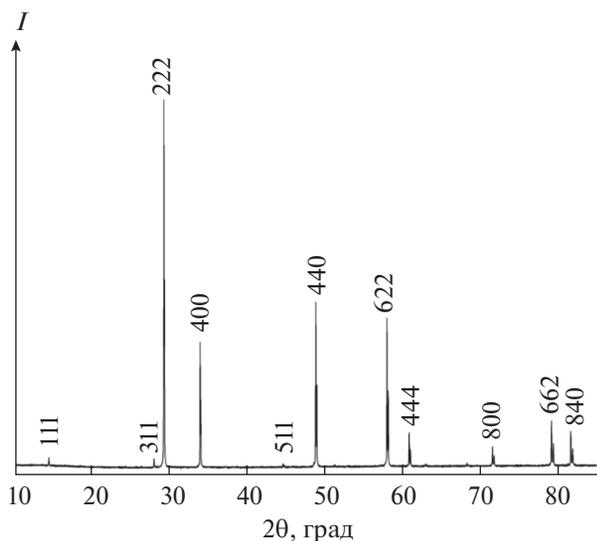


Рис. 1. Дифрактограмма образца гафната европия (пирохлор), $a = 10.541(4) \text{ \AA}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, методы измерения и обработки результатов подробно описаны в работе [17]. Для синтеза использовали сесквиоксид европия (99.99 мас. %), диоксид гафния (99.99 мас. %) производства “Lanhit” LLC, соляную кислоту (35–38 мас. %, ос. ч. 20–4) и раствор аммиака (25–28 мас. % NH_4OH , ос. ч.) производства ООО “Химмед”. По данным рентгенофазового анализа, полученный гафнат европия однофазный с параметром решетки $a = 10.541(4) \text{ \AA}$ (пирохлор) и, согласно результатам сканирующей электронной микроскопии и оценке размеров областей когерентного рассеяния на основании дифрактограммы, не является наноразмерным (рис. 1, 2). Синтезированный образец, по данным химического анализа, имеет состав $\text{Eu}_2\text{Hf}_{1.97}\text{O}_{6.94}$ (величина индекса при кислороде рассчитана исходя из соотношения оксидов металлов). Как было показано ранее [18], такое отклонение от стехиометрического состава не может оказывать существенного влияния на величину молярной теплоемкости. Молярная масса, рассчитанная по рекомендациям [19], составила 772.9038 г/моль . Теплоемкость измеряли методом ДСК (STA 449 F1 Jupiter (Netzsch)), а термическое расширение – высокотемпературной рентгеновской порошковой дифракцией (Shimadzu X-ray diffractometer с высокотемпературной приставкой НА-1001) [20].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Теплоемкость гафната европия структурного типа пирохлора в интервале температур 298–1300 К, измеренная методом ДСК (рис. 3), хорошо описывается уравнением Майера–Келли [21]:

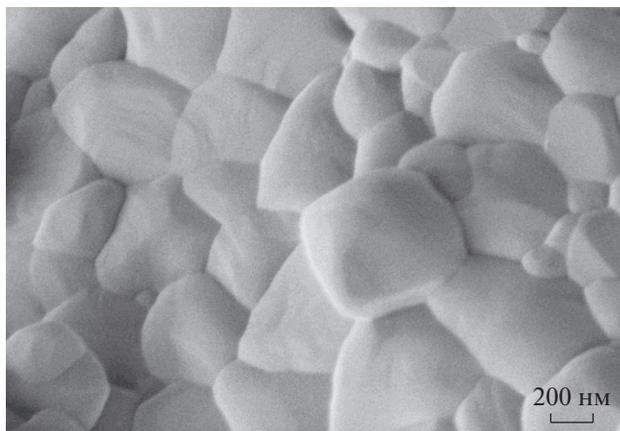


Рис. 2. Микрофотография поверхности образца гафната европия.

$$C_{p,m}^{\circ}(T, \text{ Дж/(моль К)}) = 284.08 + 0.02836150T - 4756428/T^2, \quad R^2 = 0.9998. \quad (1)$$

На температурной зависимости теплоемкости отсутствуют аномалии, связанные со структурными превращениями. На рис. 3 приведено сопоставление результатов по теплоемкости $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в области 300–1300 К из различных источников: наши измерения (кривая 1), расчет по Нейману–Коппу из теплоемкостей Eu_2O_3 [22] и HfO_2 [23] (кривая 2) и данные из работ [15] (кривая 3), [16] (кривая 4). Из рисунка видно, что кривые 1 и 2 очень близки, хотя оценка теплоемкости по Нейману–Коппу при 298.15 К ($242.8 \text{ Дж/(моль К)}$) выше полученного нами экспериментального значения на 4.5 Дж/(моль К) . Рассчитанные из данных изменения энтальпии значения теплоемкости (кривая 3) из [15] также близки к полученным

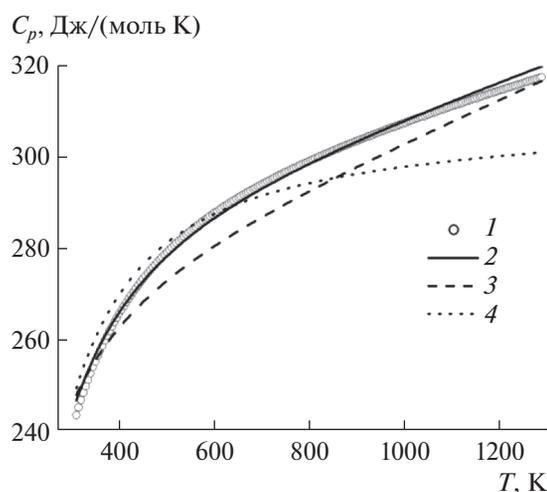


Рис. 3. Молярная теплоемкость $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при 300–1400 К: 1 – настоящая работа, 2 – расчет теплоемкости по Нейману–Коппу, 3 – [15], 4 – [16].

нами (кривая 1). Результаты расчета теплоемкости (кривая 4) исходя из уравнения, приведенного в [16]:

$$\begin{aligned} H^{\circ}(T) - H^{\circ}(298.15 \text{ К})(\text{Дж/моль}) &= \\ &= 298.693T + 2.113 \times 10^{-3}T^2 + \\ &+ 48.663 \times 10^5/T + 105564.86, \\ C_p^{\circ}(T) &= 298.693 + 4.226 \times \\ &\times 10^{-3}T - 48.663 \times 10^5T^{-2}, \end{aligned} \quad (2)$$

также близки к нашим значениям (кривая 1) в области 300–800 К, однако при повышении температуры представляются сильно заниженными. Таким образом, общая тенденция поведения температурных зависимостей, рассчитанных дифференцированием приращений энтальпии [15, 16], несколько отличается от прямых измерений теплоемкости, и экстраполяция этих значений в область высоких температур может привести к существенному искажению реальных величин. Высокотемпературную теплоемкость гафната европия со структурой пирохлора измеряли методом ДСК в работе [14], однако результаты, приведенные в статье в графическом виде, существенно завышены ($C_p > 380 \text{ Дж/(моль К)}$ при 300–1100 К), скорее всего, из-за методической ошибки – применения в качестве инертного газа гелия, обладающего высокой теплопроводностью.

Термическое расширение гафната европия изучали методом высокотемпературной рентгеновской дифракции в интервале 298–1300 К путем определения температурной зависимости параметра a кубической решетки пирохлора (рис. 4, табл. 1). Термическое расширение гафната европия, как и ожидалось, носит положительный характер, общий вид которого подтверждает отсутствие структурных превращений в изученном интервале температур. Температурная зависимость параметра a удовлетворительно описывается линейным уравнением:

$$\begin{aligned} a \text{ (Å)} &= 10.5034 \pm 0.0011 + \\ &+ (1.2432 \pm 0.0130) \times 10^{-4}T, R^2 = 0.9989, \end{aligned} \quad (3)$$

и относительный коэффициент термического расширения с высокой точностью остается постоянной величиной:

$$\begin{aligned} \alpha_{298} \text{ (K}^{-1}\text{)} &= [1/a(298 \text{ К})][da(T)/dT] = \\ &= 11.79 \times 10^{-6}, \end{aligned}$$

в то время как текущий коэффициент термического расширения с ростом температуры постепенно уменьшается:

$$\begin{aligned} \alpha_T \text{ (K}^{-1}\text{)} &= [1/a(T)][da(T)/dT] = \\ &= 1.1835 \times 10^{-5} - 1.3758 \times 10^{-10}T, \\ R^2 &= 0.9995. \end{aligned}$$

Относительное линейное термическое расширение (TE) описывается соотношением:

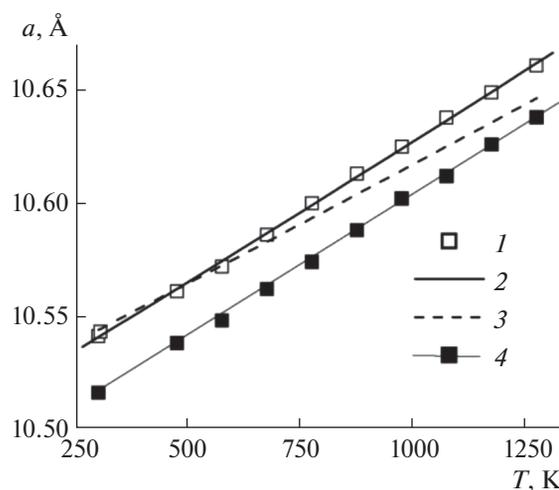


Рис. 4. Температурная зависимость параметра a кристаллической решетки гафната европия структурного типа пирохлора ($Fd3m$): 1 – настоящая работа, 2 – уравнение (3), 3 – [24, 25], 4 – $Gd_2Hf_2O_7$ [17].

$$\begin{aligned} TE (\%) &= 100 \times [a(T) - a(298 \text{ К})]/a(298 \text{ К}) = \\ &= -0.3566 + 1.18 \times 10^{-3}T, R^2 = 0.9995. \end{aligned}$$

Температурные зависимости параметров кристаллических решеток гафнатов европия и гадолия [17] (рис. 4, кривые 1 и 4) практически параллельны, что свидетельствует о близких величинах производных $da(T)/dT$ и значениях относительных коэффициентов термического расширения $\alpha_{298} \text{ (K}^{-1}\text{)} = 11.79 \times 10^{-6}$ и 11.75×10^{-6} соответственно. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки, полученные нами и в работе [24] (рис. 4) в пределах 5%-ной погрешности совпадают, но рассчитанное отно-

Таблица 1. Температурные зависимости параметра кристаллической решетки (a), текущего коэффициента термического расширения (α_T) и относительного термического расширения (TE) гафната европия структурного типа пирохлора, $p = 101.3 \text{ кПа}$

$T, \text{ К}$	$a, \text{ Å}$	$\alpha_T \times 10^{-6}, \text{ K}^{-1}$	$TE, \%$
298	10.541	11.79	0
303	10.543	11.79	0.02
473	10.561	11.77	0.19
573	10.572	11.76	0.29
673	10.586	11.74	0.43
773	10.600	11.73	0.56
873	10.613	11.71	0.68
973	10.625	11.70	0.80
1073	10.638	11.69	0.92
1173	10.649	11.67	1.03
1273	10.661	11.66	1.14

сительное термическое расширение отличается от приведенного в [25] практически в 2 раза.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Гафнат европия со структурой пироклора синтезирован обратным осаждением и охарактеризован методами растровой электронной микроскопии, рентгенофазового и химического анализа. Проведены измерения молярной теплоемкости гафната европия методом дифференциальной сканирующей калориметрии (298–1300 К) и показано отсутствие аномалий, связанных со структурными превращениями в этом интервале температур. Методом высокотемпературной рентгеновской дифракции получена температурная зависимость параметра кубической решетки гафната европия (пироклор) и оценены коэффициенты термического расширения. Показано, что относительные коэффициенты термического расширения гафнатов европия и гадолиния имеют практически одинаковые значения и постоянны в интервале температур 298–1273 К. Полученные результаты могут быть использованы для термодинамического моделирования процессов с участием $\text{Eu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, прогнозирования поведения высокотемпературных материалов на основе гафната европия в условиях коррозионно-активных сред и разработки новых технологий его получения.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-13-00025), <https://rscf.ru/project/18-13-00025/>

БЛАГОДАРНОСТЬ

Экспериментальные исследования высокотемпературной теплоемкости выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН. Авторы благодарят к. т. н. А.А. Ашмарина за помощь в изучении методом высокотемпературной рентгеновской дифракции.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Popov V.V., Menushenkov A.P., Zubavichus Ya.V. et al.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2015. V. 60. P. 602. [*Попов В.В., Менушенков А.П., Зубавичус Я.В. и др.* // Журн. неорганической химии. 2015. Т. 60. С. 672.] <https://doi.org/10.1134/S0036023615050162>
2. *Andrievskaya E.R.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
3. *Scheidecker R.W., Wilder D.R., Moeller H.* // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. P. 501. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
4. *Stanek C.R., Grimes R.W.* // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. P. 2139. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00423.x>
5. *Rushton M.J.D., Grimes R.W., Stanek C.R., Owens S.* // J. Mater. Res. 2004. V. 19. P. 1603. <https://doi.org/10.1557/JMR.2004.0231>
6. *Ewing R.C., Weber W.J., Lian J.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. P. 5949. <https://doi.org/10.1063/1.1707213>
7. *Yamamura H.* // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 359. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(02\)00874-3](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(02)00874-3)
8. *Shlyakhtina A.V., Shcherbakova L.G.* // Solid State Ionics. 2011. V. 192. P. 200. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.07.013>
9. *Cao X.Q., Vassen R., Stoever D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
10. *Mehboob G., Liu M.-J., Xu T. et al.* // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 8497. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.200>
11. *Padture N.P.* // Science. 2002. V. 296. P. 280. <https://doi.org/10.1126/science.1068609>
12. *Costa G., Harder B.J., Wiesner V.L. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2019. V. 102. P. 2948. <https://doi.org/10.1111/jace.16113>
13. *Fabrichnaya O., Seifert H.J.* // J. Phase Equilibria and Diffusion. 2010. V. 32. P. 2. <https://doi.org/10.1007/s11669-010-9815-4>
14. *López-Cota F.A., Cepeda-Sánchez N.M., Díaz-Guillén J.A. et al.* // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 1994. <https://doi.org/10.1111/jace.14712>
15. *Kandan R., Reddy B.P., Panneerselvan G., Mudali U.K.* // J. Therm. Anal. Calorim. 2018. V. 131. P. 2687. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6802-6>
16. *Babu R., Nagarajan K.* // J. Alloys Compd. 1998. V. 265. P. 137. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(97\)00430-1](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(97)00430-1)
17. *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>
18. *Gagarin P.G., Guskov A.V., Guskov V.N. et al.* // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 2892. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.09072>
19. *Wieser M.E.* // Pure Appl. Chem. 2006. V. 78. P. 2051. <https://doi.org/10.1351/pac200678112051>
20. *Kolomiets T.Yu., Tel'nova G.B., Ashmarin A.A. et al.* // Inorg. Mater. 2017. V. 53. P. 874. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17080152> [*Коломиец Т.Ю., Тельнова Г.Б., Ашмарин А.А. и др.* // Неорганические материалы. 2017. Т. 53. С. 890.]
21. *Maier C.G., Kelley K.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1932. V. 54. P. 3243. <https://doi.org/10.1021/ja01347a029>
22. *Konings R.J.M., Beneš O., Kovács O.A. et al.* // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2014. V. 43. № 1. P. 013101. <https://doi.org/10.1063/1.4825256>
23. *Pankratz L.B.* // U.S. Bureau of Mines Bulletin. 1982. V. 672. P. 188.
24. *Kutty K.V.G., Rajagopalan S., Mathews C.K. et al.* // 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)
25. *Kutty K.V.G., Rajagopalan S., Asuvathraman 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)