

## РАЗДЕЛ. ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

<https://doi.org/10.5281/zenodo.7834886>

УДК 536.63

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ ГАФНАТОВ ЕВРОПИЯ, ДИСПРОЗИЯ, ЛАНТАНА И САМАРИЯ

**Г.Х. Шарипзянова,**

к.т.н., доц. кафедры металлургии,  
Московский политехнический университет

**Ж.В. Еремеева,**

д.т.н., проф.,  
НИТУ МИСИС

**Аннотация:** В работе рассматривается получение порошков гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария методом механохимического синтеза и их последующее искровое плазменное спекание. Изучены технологические свойства порошков гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария, а именно средний размер частиц, текучесть, насыпная плотность. Методом искрового плазменного спекания получены образцы гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария с относительной плотностью 92-98 %. Искровое плазменное спекание проводили при температуре 1200 °С в вакууме, давлении 350 кН и выдержки под давлением 15 минут. Проведено исследование удельной теплоемкости полученных искровым плазменным спеканием образцов гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария.

**Ключевые слова:** механохимический синтез, порошки, гафнаты европия, диспрозия, лантана и самария, искровое плазменное спекание, удельная теплоемкость, свойства

---

## RESEARCH OF HEAT CAPACITY OF SINTERED SAMPLES OF EUROPIUM, DYSPROSIUM, LANTHANUM AND SAMARIUM HAFNATES

**G.H. Sharipzyanova,**

Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of  
Metallurgy,

Moscow Polytechnic University

**Zh.V. Eremeeva,**

Doctor of Technical Sciences, Professor,

NUST MISIS

**Annotation:** The paper considers the production of hafnate powders of europium, dysprosium, lanthanum and samarium by mechanochemical synthesis and their subsequent spark plasma sintering. Technological properties of europium, dysprosium, lanthanum and samarium hafnate powders were studied, namely, average particle size, fluidity, bulk density. By the method of spark plasma sintering samples of europium, dysprosium, lanthanum and samarium hafnates with relative density of 92-98 % were obtained. Spark plasma sintering was carried out at a temperature of 1200 oC in a vacuum, pressure of 350 kN and holding under pressure for 15 minutes. The specific heat capacity of europium, dysprosium, lanthanum and samarium hafnates obtained by spark plasma sintering was studied.

**Keywords:** mechanochemical synthesis, powders, europium, dysprosium, lanthanum and samarium hafnates, spark plasma sintering, specific heat capacity, properties

---

### Введение

Сложные оксиды лантаноидов имеющие структуру пирохлора, вызывают большой интерес из-за их высокой структурной гибкости, которая может быть изменена путем обработки и/или легирования. Они имеют широкий спектр химических и физических свойств представляющих научный и технологический интерес, как например высокая ионная проводимость, высокая термостойкость, высокая термохимическая стабильность и др. [1-3].

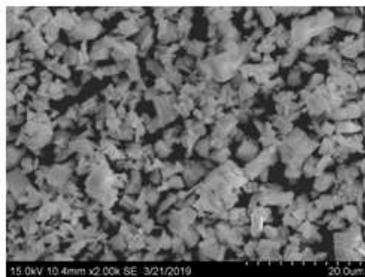
Сложные оксиды лантаноидов могут применяться в электрохимии, как теплоизоляционные и оптические покрытия, выдерживать длительное воздействие радиации, сохраняя при этом сохраняя целостность кристаллической структуры, они рассматриваются и для хранения и последующей иммобилизации высокоактивных отходов [4-6]. Также в научной литературе встречается информация об их структурных особенностях [7, 8], к сожалению недостаточно информации о их физических и химических свойствах [9, 10].

Цель данной работы заключалась в исследовании технологических и физических свойствах механосинтезированных порошков гафниатов европия, диспрозия, лантана и самария и последующее получение из данных порошков высокоплотных образцов керамик методом искрового плазменного спекания и исследовании их удельной теплоемкости.

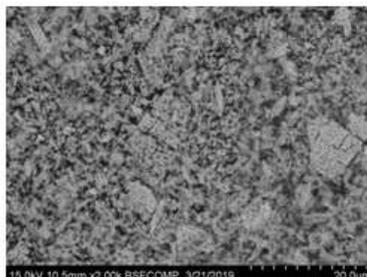
Механохимический синтез является перспективным методом получения порошков сложных оксидов лантаноидов, данный метод прост в реализации и является экономичным и с помощью данного метода можно получать достаточно большие объемы порошка [11, 12]. Но имеются и определенные недостатки, например это неравновесный метод. Механохимический синтез часто дает необычные и высокодефектные метастабильные фазы. Более того, преобразование в наиболее стабильные фазы, вызванное дополнительной обработкой (например, отжигом), позволяет изолировать достаточно стабильные промежуточные состояния, которые недоступны для более традиционных методов обработки. Также механохимический синтез позволяет адаптировать характеристики любого материала, представляющего интерес для выполнения конкретной функции с оптимизированными характеристиками.

### **Материалы и оборудование**

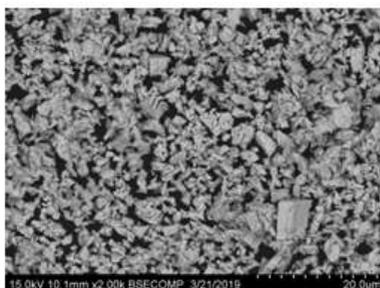
Для синтеза использовались следующие порошки: порошок  $Dy_2O_3$  класса ХЧ (содержание примесей не более 0,2 %),  $HfO_2$  класса ХЧ (содержание примесей не более 0,4 %),  $Eu_2O_3$  класса ХЧ (содержание примесей не более 0,4 %),  $La_2O_3$  класса ХЧ (содержание примесей не более 0,3 %). Морфология исходных порошков была изучена методом РЭМ. Морфология частиц порошка оксида европия представлена на рисунке 1а.



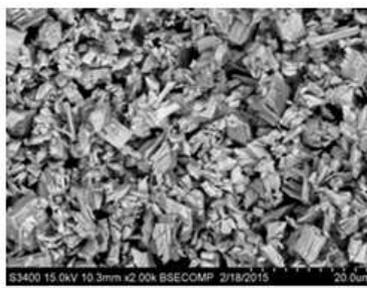
а



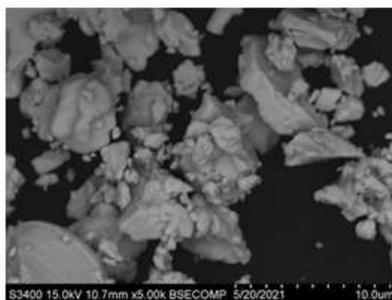
б



в



г



д

Рисунок 1 – СЭМ- изображение частиц порошков (а - оксид европия; б - оксид лантана; в - оксид самария; г - оксид диспрозия; д - оксид гафния)

Исходный порошок – оксид европия имеет осколочную форму и размер 1-3 мкм. Морфология частиц порошка оксида лантана

представлена на рисунке 1б. Исходный порошок – оксид лантана имеет осколочную форму и размер 500 нм – 1 мкм, агломерирован. Морфология частиц порошка оксида самария представлена на рисунке 1в. Порошок оксид самария имеет осколочную форму и размер 1 – 3 мкм. Морфология частиц порошка оксида диспрозия представлена на рисунке 1г. Порошки  $Du_2O_3$  характеризуются осколочной морфологией. Частицы оксида гафния имеют пластинчатую форму, имеется сильный разброс по размерам частиц от 200 мкм до 40 мкм. Изображение частиц представлено на рисунке 1д. Технологические свойства исходных порошков представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Технологические свойства исходных порошков

Материал	Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Ср. размер агломератов, мкм	Размер частиц, мкм
Оксид диспрозия	Не течет	1,02	3,5-5,4	80	4-10
Оксид европия	Не течет	0,95	23-24	50-60	2-6
Оксид лантана	Не течет	0,89	32-34	20-40	5-10
Оксид самария	Не течет	1,1	18-21	40-50	2-4
Оксид гафния	Не течет	1,87	0,9-1,1	5-50	2-10

Механохимический синтез проводили с использованием планетарной шаровой мельницы «Активатор-2С» с барабанами и шарами из отожженной стали. Для измерения распределения по размерам частиц порошка гафната лантана, использовали универсальное устройство для измерения размера частиц FRITTSCH ANALYSETTE 22 MicroTec plus с установкой мокрого диспергирования. Пределы измерения составляют от 0,08 до 2000 мкм, погрешность измерения соответствует ISO 13320.

Насыпная плотность измерялась по ГОСТ 19440 – 94 с помощью волюмометра Скотта. Текучесть измерялась по ГОСТ 20899 – 98.

Сканирующий электронный микроскоп Hitachi S-3400N, оснащенный энергодисперсионным спектрометром NORAN, использовался для исследования морфологии исходных порошков и синтезированного продукта. Для прессования порошков использовали стальную цилиндрическую пресс-форму диаметром 8 мм. Прессование проводили по двухсторонней схеме приложения нагрузки при осевом давлении 600 МПа на гидравлическом прессе 2ПГ – 125. Относительная плотность образцов определялась по ГОСТ 18898 – 89. Искровое плазменное спекание проводили на установке Spark Plasma Sintering - Labox 650 при температуре 1200 оС давление 350 кН и времени выдержки 15 мин. Измерение теплоемкости проводили на приборе Linseis THB-100 (TransientHotBridge), температурный диапазон прибора от комнатной температуры до 300 °С.

#### **Получение порошков гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария и проведение ИПС данных порошков**

Механохимический синтез (МХС) гафната лантана осуществляли с использованием шаровой планетарной мельницы «Активатор 2S» при скорости вращения планетарного диска – 500 – 900 об/мин, скорости вращения барабанов – 1200 – 2200 об/мин., при отношении массы шаров к массе шихты - 30 - 45: 1 в атмосфере аргона при  $P = 3 - 5$  атм. в течение 5-120 минут.

Как указывается в работах [3, 5, 8, 11] полное превращение исходных оксидов в нанокристаллические порошки сложных оксидов лантаноидов, а именно гафнат лантана, гафнат диспрозия, гафнат европия, гафнат самария происходит при обработке смесей оксида гафния и оксида лантаноида взятых в стехиометрическом соотношении в течение 30-60 мин.

СЭМ-изображения порошков сложных гафнатов лантаноидов представлены на рисунке 2.

Полученные механосинтезом порошки сложных оксидов лантаноидов, а именно гафнат лантана, гафнат диспрозия, гафнат европия, гафнат самария являются ультрамелкодисперсными.

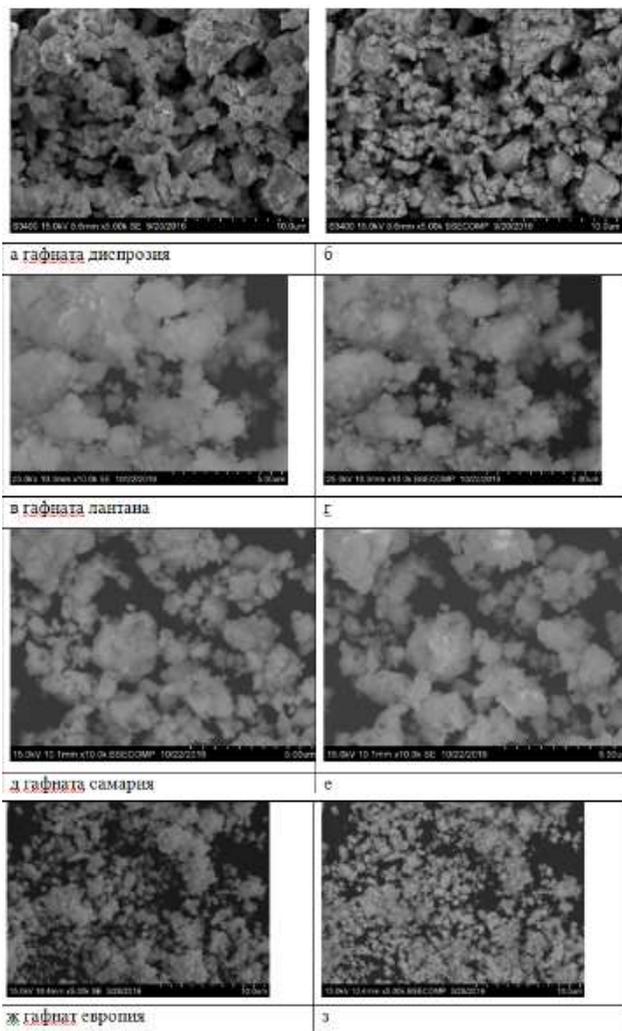


Рисунок 2 – Механосинтезированные порошки гафнатов лантаноидов

В таблице 2 приведены основные технологические и физические свойства механосинтезированных порошков гафнатов диспрозия, европия, свмврия и лантана.

Таблица 2 – Свойства порошков гафнатов лантаноидов, полученного механосинтезом

Материал	Текучесть, с	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Ср. размер агломератов, нм	Размер частиц, нм
Eu <sub>2</sub> HfO <sub>5</sub> мехсинтез	Не течет	1,75-1,77	18-28	300 - 400	40-70
Dy <sub>2</sub> HfO <sub>5</sub> мехсинтез.	Не течет	1,87-1,89	16-24	2-5	60-95
La <sub>2</sub> HfO <sub>5</sub> мехсинтез	Не течет	1,85-1,87	18-26	200 - 400	50-80
Sm <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	не течет	1,92-1,95	20-24	300-500	50-120

С помощью процесса искрового плазменного спекания можно получать готовые изделия из порошков различных материалов практически за одну операцию. В этом случае процессы формования и спекания осуществляются одновременно, что благоприятствует получению заготовок с малой остаточной пористостью. Было проведено исследование по определению возможности искрового плазменного спекания механосинтезированных порошков гафнатов лантаноидов. Искровое плазменное спекание проводилось на установке Spark Plasma Sintering - Labox 650 при температуре 1200 °С в вакууме, давлении 350 кН и выдержки под давлением 15 минут. Относительная плотность образцов после проведения искрового плазменного спекания приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Относительная плотность образцов после ИПС

Порошок	Относительная плотность, %
гафнат европия	92
гафнат диспрозия	96
гафнат лантана	98
гафнат самария	94

На рисунке 3 представлены СЭМ-изображения изломов образцов после искрового плазменного спекания

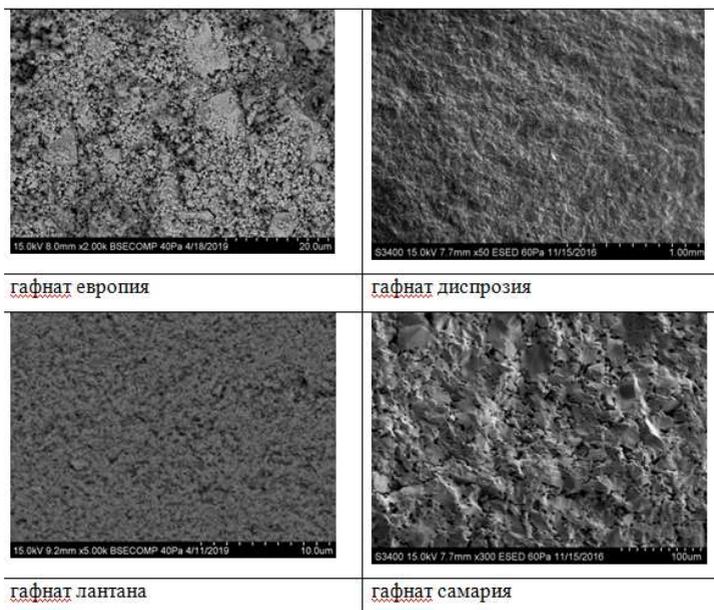


Рисунок 3 – СЭМ–изображения изломов спеченных методом ИПС образцов гафнатов лантаноидов

После проведения ИПС была определена удельная теплоемкость полученных образцов гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария, результаты определения удельная теплоемкости представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Удельная теплоемкость гафнатов диспрозия, лантана, самария и европия

Температура, °С	удельная теплоемкость гафната европия, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната диспрозия, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната самария, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната лантана, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
75	370	320	340	380
100	380	330	360	390
150	390	340	375	400

Температура, °С	удельная теплоемкость гафната европия, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната диспрозия, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната самария, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	удельная теплоемкость гафната лантана, Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
200	400	360	390	410
250	420	380	400	420
300	430	400	410	440

### Выводы:

При сравнении значений удельной теплоемкости, полученных для образцов исследуемых гафнатов, все образцы демонстрируют аналогичную температурную зависимость с сопоставимыми значениями для образцов гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария полученных сплавлением и имеющих изначально кристаллическую решетку. Установлено, что значения удельной теплоемкости гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария с повышением температуры монотонно увеличиваются.

### Список литературы

- [1] Vassen R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. / R Vassen, X Cao, F Tietz, D Basu, D. Stöver // J Am Ceram Soc. – 2000. № 83. 2023-2028 p.
- [2] Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. / C.G. Levi // Curr Opin Solid State Mat Sci. – 2004. № 8. 77-91 p.
- [3] Механизм образования титанатов редкоземельных элементов с использованием метода механической активации / А.В. Шляхтина, И.В. Колбанев, Л.Г. Щербакова, Н.А. Минаева // Химическая физика. – 2001. Т. 20. 94-97 с.
- [4] Синтез и высокотемпературная проводимость Ln<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и LnYTi<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln= Dy, Ho) / А.В. Шляхтина, С.Н. Саввин, А.В. Левченко, И.В. Колбанев, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. – 2008. Т. 44. 354-359 с.

[5] Ewing RC. Nuclear waste disposal-pyrochlore (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and minor actinides. / RC Ewing, WJ Weber, J. Lian // J Appl Phys. – 2004. № 95. 5949-5971 p.

[6] Brixner LH. Structural and luminescent properties of the Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type rare earth hafnates. / LH. Brixner // Mat Res Bull. – 1984. № 19. 143-149 p.

[7] Mandal BP, Garg N, Sharma SM, Tyagi AK. Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y): pyrochlores or defect fluorite? J Solid State Chem. – 2006. № 179. 1990-1994 p.

[8] Fuentes AF. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. / AF Fuentes, L. Takacs // J Mater Sci. – 2013. № 48. 598-611 p.

[9] Glerup M, Nielsen OF, Poulsen FW. The structural transformation from the pyrochlore structure, A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, to the fluorite structure, AO<sub>2</sub>, studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling. / M Glerup, OF Nielsen, FW. Poulsen // J Solid State Chem. – 2001. № 160. 25-32 p.

[10] Особенности структуры и электропроводность Ln<sub>2</sub>+xHf<sub>2</sub>-xO<sub>7</sub>-x/2 (Ln=Sm-Gd, x=0, 0.096) / А.В. Шляхтина, М.В. Богуславский, С.Ю. Стефанович, И.В. Колбанев, А.В. Кнотько, О.К.Карягина, С.А. Борисов, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. – 2006. Т. 42. 579-586 с.

[11] Новые ионные проводники Ln<sub>2</sub>+xTi<sub>2</sub>-xO<sub>7</sub>-x/2 (Ln = Dy-Lu, x = 0.132) / А.В. Шляхтина, А.В. Мосунов, С.Ю. Стефанович, О.К. Карягина, Л.Г. Щербакова // Неорганические материалы. – 2004. Т. 40. 1501-1504 с.

[12] Евдокимов А.А. Соединения редкоземельных элементов. Молибдаты, вольфраматы. / А.А. Евдокимов, В.А. Ефремов, Трунов В. К., Клейман И.А., Тананаев И.В. – М.: Наука, 1991. 267 с.

### **Bibliography (Transliterated)**

[1] Vassen R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings. / R Vassen, X Cao, F Tietz, D Basu, D. Stover // J Am Ceram Soc. – 2000. No. 83. 2023-2028 p.

[2] Levi C.G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems. /C.G. Levi // *Curr Opin Solid State Mat Sci.* – 2004. No. 8. 77-91 p.

[3] The mechanism of formation of titanates of rare earth elements using the method of mechanical activation / A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, L.G. Shcherbakova, N.A. Minaeva // *Chemical Physics.* - 2001. T. 20. 94-97 p.

[4] Synthesis and high-temperature conductivity of  $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  and  $\text{LnYTi}_2\text{O}_7$  ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$ ) / A.V. Shlyakhtina, S.N. Savvin, A.V. Levchenko, I.V. Kolbanev, O.K. Karyagin, L.G. Shcherbakova // *Inorganic materials.* – 2008. T. 44. 354-359 p.

[5] Ewing RC. Nuclear waste disposal-pyrochlore ( $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ ): nuclear waste form for the immobilization of plutonium and minor actinides. / RC Ewing, WJ Weber, J. Lian // *J Appl Phys.* - 2004. No. 95. 5949-5971 p.

[6] Brixner LH. Structural and luminescent properties of the  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ -type rare earth hafnates. /L.H. Brixner // *Mat Res Bull.* - 1984. No. 19. 143-149 p.

[7] Mandal BP, Garg N, Sharma SM, Tyagi AK. Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds  $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\text{RE} = \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Lu}, \text{Y}$ ): pyrochlores or defect fluorite? *JSolid State Chem.* - 2006. No. 179. 1990-1994 p.

[8] Fuentes A.F. Preparation of multicomponent oxides by mechanochemical methods. / A. F. Fuentes, L. Takacs // *J Mater Sci.* – 2013. No. 48. 598-611 p.

[9] Glerup M, Nielsen OF, Poulsen FW. The structural transformation from the pyrochlore structure,  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , to the fluorite structure,  $\text{AO}_2$ , studied by Raman spectroscopy and defect chemistry modeling. / M Glerup, OF Nielsen, FW. Poulsen // *J Solid State Chem.* - 2001. No. 160. 25-32 p.

[10] Structural features and electrical conductivity of  $\text{Ln}_2+x\text{Hf}_2-x\text{O}_7-x/2$  ( $\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$ ,  $x = 0, 0.096$ ) / A.V. Shlyakhtina, M.V. Boguslavsky, S.Yu. Stefanovich, I.V. Kolbanev, A.V. Knotko, O.K. Karyagina, S.A. Borisov, L.G. Shcherbakova // *Inorganic materials.* - 2006. T. 42. 579-586 p.

[11] New ionic conductors  $\text{Ln}_2+x\text{Ti}_2-x\text{O}_7-x/2$  ( $\text{Ln} = \text{Dy-Lu}$ ,  $x = 0.132$ ) / A.V. Shlyakhtina, A.V. Mosunov, S.Yu. Stefanovich, O.K. Karyagin, L.G. Shcherbakova // *Inorganic materials.* - 2004. T. 40. 1501-1504 p.

[12] Evdokimov A.A. Compounds of rare earth elements. Molybdates, tungstates. / A.A. Evdokimov, V.A. Efremov, Trunov V.K., Kleiman I.A., Tananaev I.V. – М.: Nauka, 1991. 267 p.

© Г.Х. Шарипзянова, Ж.В. Еремеева, 2023

Поступила в редакцию 15.03.2023

Принята к публикации 30.03.2023

---

*Для цитирования:*

Шарипзянова Г.Х., Еремеева Ж.В. Исследование теплоемкости спеченных образцов гафнатов европия, диспрозия, лантана и самария // Инновационные научные исследования. 2023. № 3-2(27). С. 16-28.  
URL: <https://ip-journal.ru/>