

УДК 546.05 + 549.514.81 + 549.52

ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНА И ОКСИДА ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ-ПРЕКУРСОРОВ

© 2024 Уголков В. Л., Ковальчук Н. А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П.*

*Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

e-mail: la_mez@mail.ru

Поступила в редакцию 20.02.24

После доработки 6.05.24

Принята к публикации 9.07.24

Золь-гель методом с раздельным осаждением компонентов синтезированы наноразмерные порошки-прекурсоры $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$. Термическое поведение порошков-прекурсоров изучали методом ДСК/ТГ. Путем спекания на воздухе в интервале температур 1000–1300°C порошков, предварительно прокаленных при 850°C, получены керамические композиты, определена их микротвердость. Методом РФА определен их фазовый состав.

Ключевые слова: золь-гель синтез, керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, термический анализ, микротвердость по Виккерсу

DOI: 10.31857/S0132665124030043, **EDN:** PNKLMT

ВВЕДЕНИЕ

Работа является продолжением ранее начатых исследований, посвященных получению керамических композитных материалов на основе систем $\text{LaPO}_4\text{--ZrO}_2$, $\text{ZrSiO}_4\text{--ZrO}_2$ и др., которые могут быть использованы в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (ВАО) от переработки отработавшего ядерного топлива (ОЯТ), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов. Такие матрицы должны представлять собой стабильные композиции как в отношении воздействия окружающей среды (химическая стойкость и механическая прочность), так и в отношении воздействия высоких температур (термическая устойчивость). В данном исследовании предлагается рассмотреть получение и свойства керамических матриц на основе системы $\text{ZrSiO}_4\text{--HfO}_2$. Выбор системы связан с тем, что HfO_2 и ZrO_2 являются структурными аналогами, и в природе во всех циркониевых минералах обычно находится также и гафний. Поэтому важно отдельно определить роль оксида гафния в композитах $\text{ZrSiO}_4\text{--HfO}_2$.

В литературе имеется очень мало данных по физико-химическим и физико-механическим свойствам керамических композитов состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$.

Большая часть работ посвящена циркону (ZrSiO_4). В литературе отмечается высокая радиационная, термодинамическая и химическая устойчивость

керамических матриц со структурой циркона [1–5], а обзорная статья по минеральным матрицам [6] также показывает перспективность керамических матриц на основе циркона для иммобилизации актинид-редкоземельной фракции ВАО.

Что касается системы $ZrSiO_4-HfO_2$, то можно ожидать аналогию свойств композиций в этой системе и в системе $ZrSiO_4-ZrO_2$ [7, 8], поскольку оксид гафния (HfO_2) изоструктурен оксиду циркония, при нагревании кристаллизуется в тех же формах, что и оксид циркония (моноклинная \leftrightarrow тетрагональная \leftrightarrow кубическая), но имеет еще более высокую температуру плавления (2800 против 2710°C) [9–12]. Их изоструктурность (моноклинный ZrO_2 , $P2_1/a$, $a = 5.1463 \text{ \AA}$, $b = 5.2135 \text{ \AA}$, $c = 5.3110 \text{ \AA}$, $\beta = 99.2^\circ$ – Card 36–420; HfO_2 , $P2_1/a$, $a = 5.2851 \text{ \AA}$, $b = 5.1819 \text{ \AA}$, $c = 5.1157 \text{ \AA}$, $\beta = 99.259^\circ$ – Card 34–104) и близость ионных радиусов (ионные радиусы Hf^{4+} и Zr^{4+} составляют 0.78 Å и 0.79 Å соответственно) позволяет им образовывать непрерывные твердые растворы $Hf_xZr_{1-x}O_2$ во всем диапазоне концентраций [9, 13, 14].

Оксид гафния получен авторами [11, 14–18] с использованием различных методов синтеза.

В работах [11, 15] исходными веществами служили трет-бутоксид гафния(IV), циклогексан и полиоксиэтилен (9) нонилфениловый эфир (IGEPAL CO-520) в качестве поверхностно активных агентов, а также концентрированный водный раствор аммиака NH_4OH . В результате смешения растворов исходных компонентов в токе азота и последующего центрифугирования авторы получили наноразмерные частицы HfO_2 в виде рентгеноаморфного продукта.

В [14, 16] для синтеза гидроксида гафния исходными веществами служили оксохлорид гафния $HfOCl_2 \cdot 8H_2O$ и концентрированный раствор аммиака. Термообработкой гидроксида гафния до 200°C получен рентгеноаморфный порошок HfO_2 , начало кристаллизации которого соответствует температуре 510°C.

Аналогичным способом был получен гидроксид гафния в работе [17], т.е. путем осаждения из раствора оксохлорида гафния водным раствором аммиака. Состав полученного таким образом осадка соответствовал формуле $HfO_{2-0.5n}(OH)_n \cdot xH_2O$ (где n варьировался от 2 до 4, а x соответствовал 30–40). По данным ДТА, гидроксид гафния разлагался при нагревании примерно до температуры 250°C, а полученный в результате разложения аморфный порошок HfO_2 начинал кристаллизоваться при температуре выше 531°C. Данные РФА показали начало кристаллизации оксида гафния в интервале температур 540–560°C.

Гидротермальный способ синтеза нанокристаллического HfO_2 применен в работе [18]. Авторы использовали гидротермальную обработку аморфного гидратированного диоксида гафния при температурах до 260°C, который, в свою очередь, был получен взаимодействием водного раствора $HfCl_4$ и водного раствора аммиака ($pH \sim 9$).

Данных по системе $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ в научной литературе не найдено. Поэтому целью данной работы является разработка методики золь-гель синтеза наноразмерных порошков-прекурсоров $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$ для дальнейшего получения керамических композитов $(1-x)ZrSiO_4-xHfO_2$ путем традиционного спекания на воздухе и определение физико-химических свойств конечного продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения порошков-прекурсоров $(1-x)ZrSiO_4-xHf(OH)_4$, где $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , была применена оригинальная золь-гель методика, разработанная

1. Схема синтеза гидроксида гафния:

2. Схема синтеза циркона:

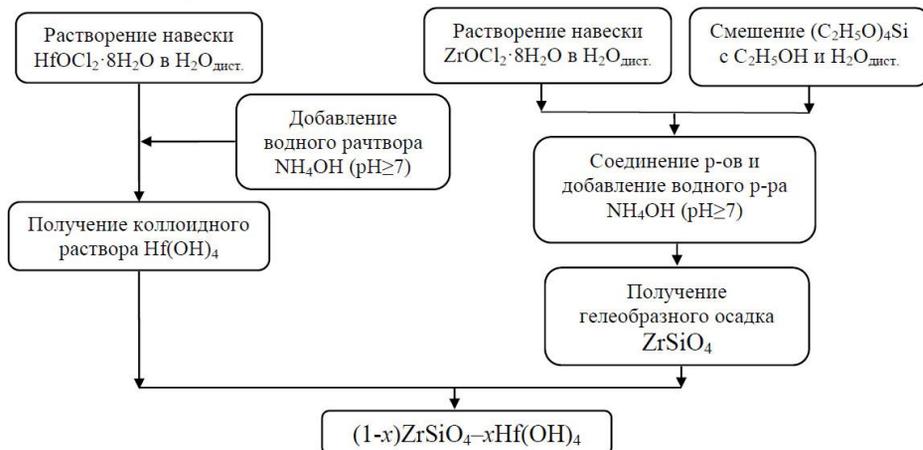


Рис. 1. Схема раздельного осаждения компонентов композиций $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{Hf}(\text{OH})_4)$ для получения порошков-прекурсоров.

ранее для получения порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}(\text{OH})_2$, основанная на раздельном получении коллоидных растворов компонентов и затем их сливания для образования гелей-прекурсоров и их вызревания [7]. Схема синтеза представлена на рис. 1.

Исходными веществами для синтеза служили ТЭОС, $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$, NH_4OH (все марки «осч») и этиловый спирт ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

Синтез порошков-прекурсоров $\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2$ проводили раздельно: ТЭОС ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) растворяли в этиловом спирте, затем добавляли дистиллированную воду ($\text{pH} \approx 7$). По данным [19–21], в процессе гидролиза ТЭОС образуется кремниевая кислота. Далее к полученным растворам добавляли водный раствор $\text{ZrOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ в соответствии с выбранным соотношением и тщательно перемешивали с помощью магнитной мешалки, затем к смеси растворов приливали NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. В результате получали коллоид, состоящий из смеси H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$. Отдельно готовили коллоидный раствор $\text{Hf}(\text{OH})_4$ путем растворения $\text{HfOCl}_2 \times 8\text{H}_2\text{O}$ в воде и добавления NH_4OH до $\text{pH} \approx 8$. Затем все полученные продукты (коллоидные растворы H_2SiO_3 и $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и $\text{Hf}(\text{OH})_4$) сливали вместе и тщательно перемешивали. Для выпадения осадка композиции $((1-x)(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-x\text{Hf}(\text{OH})_4)$ поддерживали $\text{pH} \approx 8$. Полученный соответствующий осадок оставляли вызревать в течение 24 ч, затем фильтровали и высушивали в сушильном шкафу с конвекцией воздуха при 110°C в течение 12 ч.

Высушенные и измельченные в вибромельнице осадки композиций прокаливали на воздухе при 850°C 2 ч для дальнейшего обезвоживания и разложения продуктов синтеза.

Для получения керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ приготовленные т.о. порошки прессовали в таблетки под давлением 8–10 МПа и последовательно спекали в интервале температур 1000–1300 $^\circ\text{C}$ на воздухе по 24 ч на каждом этапе с промежуточными перетираниями.

Для рентгенофазового анализа (РФА) использовали дифрактометр ДРОН-3 (Россия). Параметры записи были следующими: Ni-фильтр, излучение

CuK_α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), 38 кВ, постоянная времени 1, скорость сканирования 1 град/мин.

Термическое поведение порошков изучали методом ДСК/ТГ (дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрия); измерения проводили на синхронном термоанализаторе STA 429 CD (NETZSCH); масса образца составляла около 30 мг; скорость нагрева – 20°C/мин. Начало теплового эффекта определяли по отклонению дифференциальной кривой ДСК от нулевой линии.

Площадь удельной поверхности порошков измеряли на приборе Nova 1000e (Quantachrome Instruments, США) с использованием азота (99.9999%) в качестве адсорбата. Перед измерениями проводили дегазацию образцов при 150°C в вакууме в течение 16 ч. Удельную площадь поверхности образцов определяли с использованием модели Брюнауэра-Эммета-Теллера по 7 точкам в диапазоне парциальных давлений азота P/P0 0.07–0.25. Расчеты выполняли посредством программного обеспечения NOVWin 11.03 (Quantachrome Instruments, США).

Измерение микротвердости по Виккерсу керамических композитов проводили при нагрузке 200 г (~20 Н) с использованием микротвердомера ПМТ 3 (Россия), оснащенного программным комплексом для расчета микротвердости (Microanalysis Microhardness software package), разработанным в ОАО “ЛОМО” (Санкт-Петербург, Россия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Высушенные и измельченные осадки композиций $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, где мольная доля $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , представляют собой, по-видимому, смесь рентгеноаморфных циркона (на дифрактограмме I на рис. 2 гало в области $2\theta=31^\circ$ свидетельствует о начале его кристаллизации) и оксигидроксида гафния (рис. 2). Величины удельной поверхности порошков некоторых исходных композиций, представленные в табл. 1, показывают высокую дисперсность полученных смесей и могут быть сравнимы с данными публикации [11] для оксида гафния (исходные наноразмерные частицы имели удельную поверхность $239 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$, а после обжига при 500°C – $221 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$), а также публикации [17], где приведены величины удельной поверхности $210 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ после обжига при 170°C и $60 \text{ м}^2\text{г}^{-1}$ после обжига при 600°C.

Смеси помещали в корундовые тигли и проводили обжиг в течение двух часов при температуре 850°C (в соответствии с результатами анализа термического поведения порошков-прекурсоров (рис. 3)) для полного обезвоживания и разложения продуктов синтеза с образованием ZrSiO_4 и HfO_2 (рис. 4).

Представленные кривые ДСК на рис. 3 отвечают, как мы полагаем, процессам дегидратации продуктов синтеза в интервале температур до 600°C (эндотермические эффекты, сопровождающиеся потерей массы) и началу процессов кристаллизации продуктов обезвоживания и разложения с образованием ZrSiO_4 и HfO_2 и их дальнейшей кристаллизации (экзотермические эффекты без потери массы в интервале 700–900°C). Интенсивная кристаллизация высокодисперсного порошка ZrSiO_4 наблюдается в виде экзотермического эффекта с началом при 877°C (рис. 3, кривая 1). Температура начала интенсивной кристаллизации порошка ZrSiO_4 в композициях постепенно снижается от 876°C для $x = 0.5$ и 873°C для $x = 0.7$ до 818°C для $x = 0.8$ (рис. 3, кривые 2–4 соответственно).

Кристаллизация индивидуального оксида гафния наблюдается в виде сильного экзотермического эффекта с началом при 519°C (рис. 3, кривая 5). Эта температура близка к наблюдаемой в [14, 16] температуре кристаллизации HfO_2 (510°C).

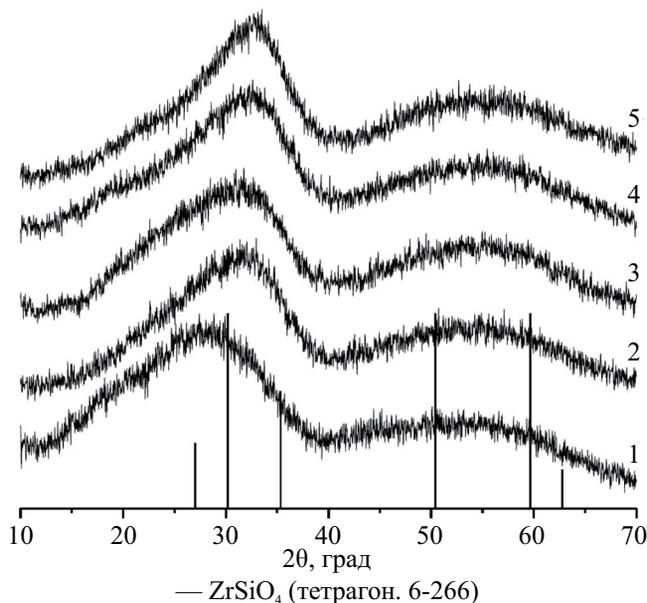


Рис. 2. Рентгеновские диффрактограммы порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf}(\text{OH})_4$, полученных золь-гель методом, для $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5); и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

Таблица 1. Величины удельной поверхности порошков после золь-гель синтеза и термообработки при 850°C (2 ч)

Номинальная композиция	Условия	Уд. поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
$0.5\text{H}_2\text{SiO}_3-0.5\text{ZrO}(\text{OH})_2$ (ZrSiO_4)*	Золь-гель 850°C	270.0 ± 4.0
ZrSiO_4 , тетрагон.		58.4 ± 2.5
$0.5(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.5\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	254.0 ± 4.0
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$		51.1 ± 1.0
$0.3(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.7\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	176.0 ± 4.0
$0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$		28.0 ± 1.0
$0.2(\text{H}_2\text{SiO}_3-\text{ZrO}(\text{OH})_2)-0.8\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	182.0 ± 3.0
$0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$		21.2 ± 1.0
$\text{Hf}(\text{OH})_4$	Золь-гель 850°C	213.6 ± 4.3
HfO_2 , монокл.		13.6 ± 0.1

В работе [17] полученный в результате разложения гидроксида гафния аморфный порошок HfO_2 начинал кристаллизоваться при температуре выше 531°C , что тоже согласуется с нашими результатами. Во всех этих работах для синтеза гидроксида гафния использовали, как и авторы настоящей работы, оксохлорид гафния $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и концентрированный раствор аммиака.

Температура начала кристаллизации оксида гафния, в целом, также постепенно снижается с увеличением его концентрации в композициях от 794°C для

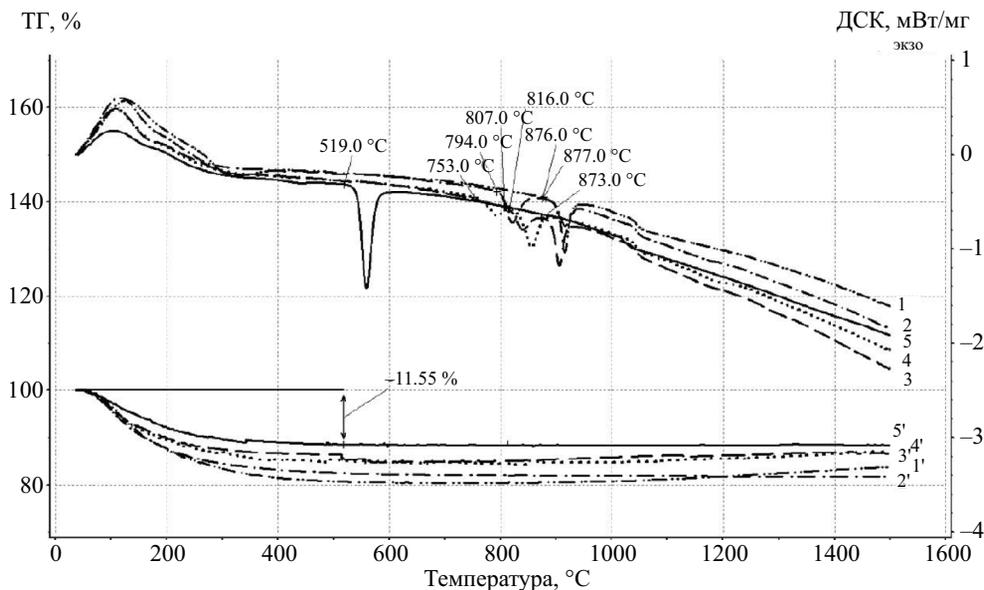


Рис. 3. ДСК кривые порошков-прекурсоров $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{Hf(OH)}_4$, где $x = 0.0$ (кривая 1, штрих-2-х пунктирная), 0.5 (кривая 2, штрих-пунктирная), 0.7 (кривая 3, штриховая), 0.8 (кривая 4, пунктирная) и 1.0 (кривая 5, сплошная); а также соответствующие кривые ТГ (1', 2', 3', 4' и 5').

$x = 0.5$ и 807°C для $x = 0.7$ до 753°C для $x = 0.8$ (рис. 3, кривые 2–4 соответственно).

Рентгеновские дифрактограммы, представленные на рис. 4, подтверждают образование соответствующих композиций $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, при этом заметно стимулирующее влияние оксида гафния, как и в случае оксида циркония [7], на кристаллизацию циркона в смеси компонентов – рефлексы, отвечающие циркону, становятся более узкими и интенсивными (рис. 4, дифрактограммы 2–4). Это подтверждается и снижением температуры начала кристаллизации циркона в композициях (рис. 3).

Результаты поэтапного процесса спекания порошков при температурах 1000, 1200 и 1300°C (по 24 ч) представлены в виде рентгеновских дифрактограмм на рис. 5, 6 и 7.

На рентгеновских дифрактограммах образцов состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после обжига при 1000°C наблюдаются как рефлексы циркона (рис. 5, дифрактограмма 1–4), так и более заметные рефлексы HfO_2 (рис. 5, дифрактограммы 2–4).

Последующее спекание образцов при температуре 1200°C приводит к частичному разложению циркона с образованием диоксида циркония (рис. 6, дифрактограмма 1). Кроме того, можно предположить образование твердого раствора между HfO_2 и ZrO_2 из-за их изоструктурности (рис. 6, дифрактограммы 2–4, рис. 7), при этом SiO_2 присутствует, по-видимому, в виде рентгеноаморфной фазы.

Дальнейшее повышение температуры спекания до 1300°C приводит, как и при 1200°C , к разложению циркона на ZrO_2 и SiO_2 (рис. 8, дифрактограмма 1) и увеличению интенсивности рефлексов оксида гафния (твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) на рентгеновских дифрактограммах (рис. 8, дифрактограммы 2–5), при этом

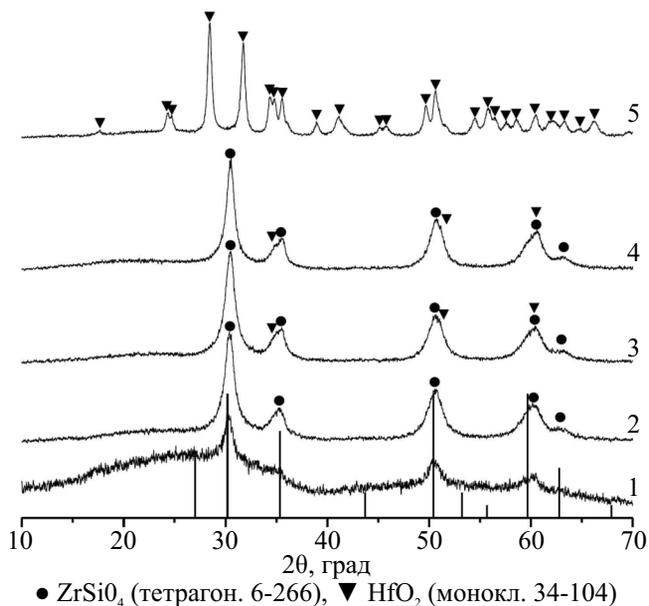


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы порошков номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после обжига при 850°C (2 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

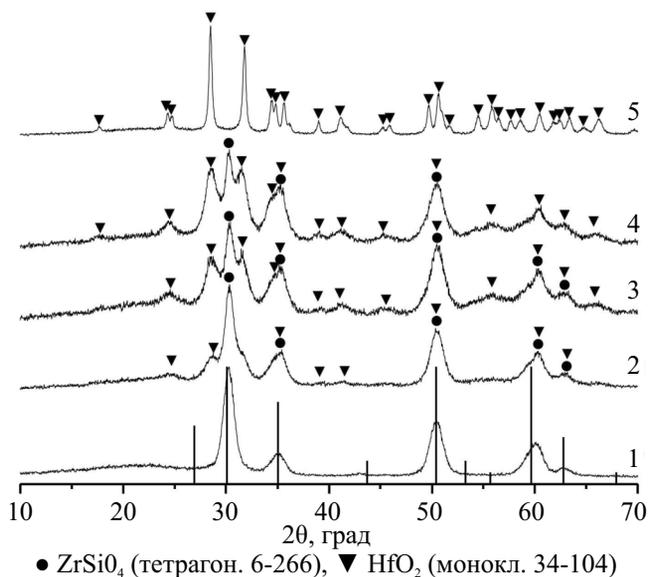


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1000°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

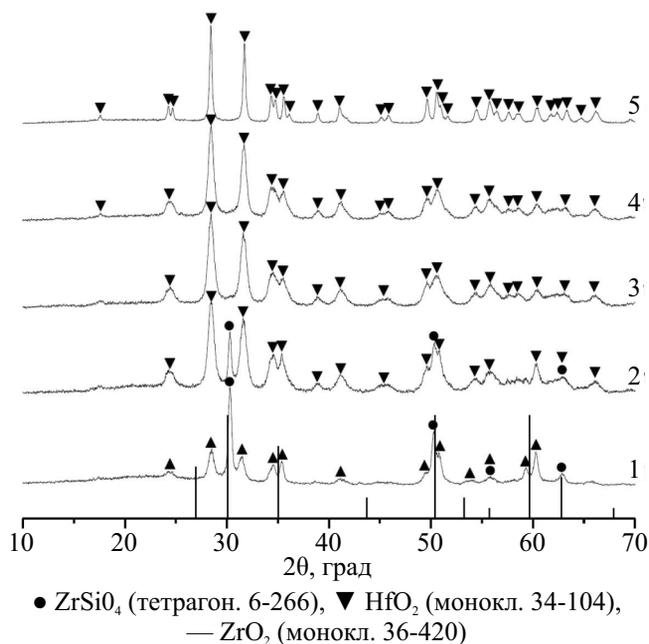


Рис. 6. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1200°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма HfO_2 из базы данных ICDD-PDF 22022.

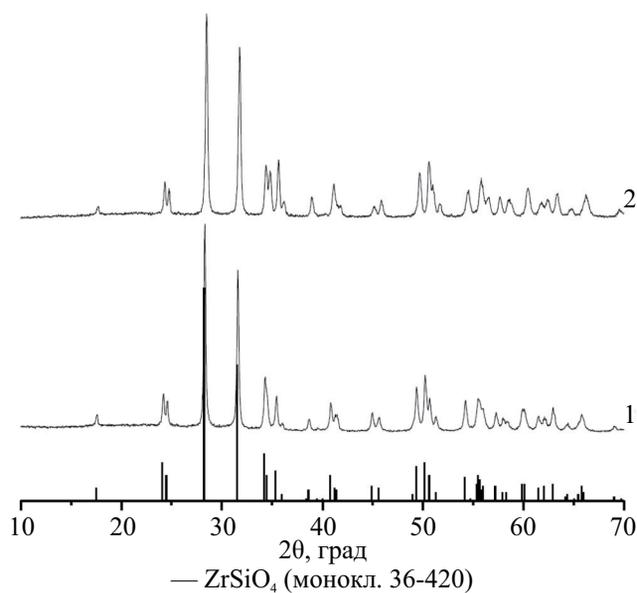


Рис. 7. Рентгеновские дифрактограммы ZrO_2 (1) и HfO_2 (2) после обжига при 1300°C (24 ч), и штрих диаграмма ZrSiO_4 из базы данных ICDD-PDF 22022.

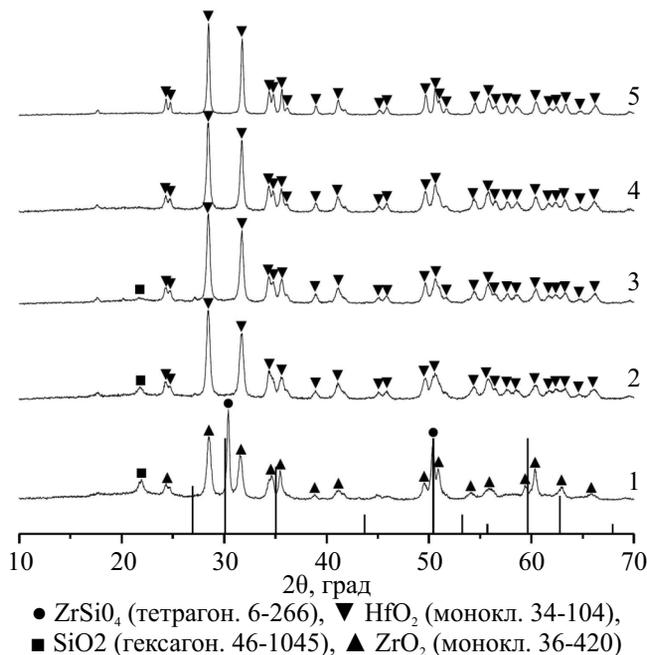


Рис. 8. Рентгеновские дифрактограммы образцов номинального состава $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1300°C (24 ч), где $x = 0.0$ (1), 0.5 (2), 0.7 (3), 0.8 (4) и 1.0 (5), и штрих диаграмма HfO_2 из базы данных ICDD-PDF 22022.

пики становятся более узкими, что свидетельствует о его интенсивной кристаллизации в системе.

Как уже отмечалось ранее [7], процесс разложения циркона исследован многими авторами; результаты этих исследований сведены в работе [22]. Из приведенных в ней данных следует, что температуры разложения варьируются от низких ($\sim 950^\circ\text{C}$) до высоких ($\sim 1770^\circ\text{C}$), что, по-видимому, зависит от метода синтеза циркона и его чистоты.

Т.о., после спекания при 1300°C композиты представляют собой, по-видимому, смесь моноклинных твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и гексагонального SiO_2 (кварца). Отсутствие рефлексов кремнезема на рентгеновской дифрактограмме 4 (рис. 8) можно объяснить его незначительным количеством в композиции, в которой изначально количество циркона было наименьшим из представленных.

Появление рефлексов SiO_2 на рентгеновских дифрактограммах керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ вследствие частичного разложения циркона после спекания при 1300°C отмечено и в работах [7, 8]. Однако керамические образцы $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ термически менее устойчивые, чем керамические образцы $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$. Определяющую роль в термической устойчивости образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, как считают авторы [7, 23, 24], играет оксид циркония, выступающий в качестве армирующего или спекающего агента. В композитах $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ твердые растворы $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ являются, по-видимому, термодинамически более устойчивыми и термодинамически более выгодными, чем композиции $\text{ZrSiO}_4-\text{HfO}_2$.

Таблица 2. Значения микротвердости по Виккерсу керамических образцов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, спеченных в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч)

Исходная композиция	Микротвердость, ГПа, ± 0.1			Фазовый состав композиции после спекания при 1300°C
	Температура спекания, °C			
	1000	1200	1300	
ZrSiO_4	7.6	13.8	17.9	ZrSiO_4 , ZrO_2 , SiO_2
$0.5\text{ZrSiO}_4-0.5\text{HfO}_2$	10.8	20.1	23.2	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
$0.3\text{ZrSiO}_4-0.7\text{HfO}_2$	11.3	22.6	25.9	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
$0.2\text{ZrSiO}_4-0.8\text{HfO}_2$	12.1	23.2	26.7	$\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и SiO_2
HfO_2	13.2	25.3	29.8	HfO_2

Значения микротвердости по Виккерсу полученных керамических композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ после спекания при 1300°C (табл. 2), не смотря на изменение фазового состава, превышают данные работы [7] для композиций на основе циркона с добавками ZrO_2 , у которых значения микротвердости немонотонно снижаются от 17.9 до 15.9 ГПа после спекания при 1300°C.

О перспективности этих материалов для использования в качестве матриц для отверждения и изоляции высокоактивных отходов от переработки отработавшего ядерного топлива можно будет судить после получения результатов по выщелачиванию.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Керамические композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$, где мольная доля $x = 0.0, 0.5, 0.7, 0.8$ и 1.0 , получены спеканием высокодисперсных порошков в интервале температур 1000–1300°C (по 24 ч на каждом этапе). Уже при температуре 1200°C композиты с мольной долей HfO_2 0.5, 0.7 и 0.8 представляют собой смесь циркона, моноклинных твердых растворов $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ и рентгеноаморфного SiO_2 . Рефлексы SiO_2 начинают проявляться на дифрактограммах после обжига образцов при 1300°C, а рефлексов ZrSiO_4 в номинальных композициях с мольной долей HfO_2 0.5, 0.7 и 0.8 при этой температуре не наблюдается. Т.е. в композитах $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ циркон устойчив до температуры 1200°C, в отличие от композитов $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$, которые при 1300°C представляли собой смесь ZrSiO_4 , моноклинного ZrO_2 и гексагонального SiO_2 (кварца). Таким образом, композиты $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{HfO}_2$ и $(1-x)\text{ZrSiO}_4-x\text{ZrO}_2$ не являются аналогами при температурах выше 1000°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-23-00378 (<https://rscf.ru/project/23-23-00378/>).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Grechanovsky A.E., Urusov V.S., Eremin N. N.* Molecular dynamics study of self-radiation damage in mineral matrices // *J. Struct. Chem.* 2016. V. 57. № 6. P. 1243–1262.
2. *Ferriss E.D.A., Ewing R. C., Becker U.* Simulation of thermodynamic mixing properties of actinide-containing zircon solid solutions // *Am. Mineralog.* 2010. V. 95. P. 229–241.
3. *Burakov B.E., Anderson E. B., Rovsha V.S., Ushakov S. V., Ewing R. C., Lutze W., Weber W.J.* Synthesis of zircon for immobilization of actinides // *Mrs. Proc.* 2011. V. 412. P. 33–39.
4. *Williford R.E., Begg B. D., Weber W.J., Hess N.J.* Computer simulation of Pu^{3+} and Pu^{4+} substitutions in zircon // *J. Nucl. Mater.* 2000. V. 278. № 2–3. P. 207–211.
5. *Wang L., Liang T.* Ceramics for high level radioactive waste solidification // *J. Adv. Ceramics.* 2012. V. 1. № 3. P. 194–203.
6. *Orlova A.I., Ojovan M. I.* Ceramic mineral waste-forms for nuclear waste immobilization // *Materials.* 2019. V. 12. № 16. Article number 2638 (45 p.)
7. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П.* Золь-гель синтез наноразмерных порошков и получение керамических композитов на основе циркона и оксида циркония // *Физ. хим. стекла.* 2023. Т. 49. № 5. С. 522–531.
8. *Уголков В.Л., Ковальчук Н.А., Осипов А. В., Мезенцева Л. П., Акатов А.А.* Керамические композиты на основе циркона и оксида циркония // *Новые огнеупоры.* 2023. № 9. С. 28–33.
9. *Curtis C.E., Doney L. M., Johnson J. R.* Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* 1954. V. 37. № 10. P. 458–465.
10. *Торопов Н.А., Барзаковский В. П., Бондарь И.А., Удалов Ю. П.* Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск второй. Металл-кислородные соединения силикатных систем. Изд-во «Наука», Ленингр. отд., Л., 1969. С. 181–193.
11. *Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Misra D., Poudeu P.F.P., Wiley J. B.* Microstructural and thermal investigations of HfO_2 nanoparticles // *RSC Advances.* 2012. V. 2. № 24. P. 9207–9213.
12. *Hong Q.-J., Ushakov S. V., Kapush D., Benmore C. J., Weber R. J.K., van de Walle A., Navrotsky A.* Combined computational and experimental investigation of high temperature thermodynamics and structure of cubic ZrO_2 and HfO_2 // *Scientific Reports.* 2018. V. 8. N1. Article number 14962.
13. *Tang J., Fabbri J., Robinson R. D., Zhu Y., Herman I. P., Steigerwald M. L., Brus L. E.* Solid-solution nanoparticles: Use of a nonhydrolytic sol-gel synthesis to prepare HfO_2 and $\text{Hf}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ nanocrystals // *Chem. Mater.* 2004. V. 16. № 7. P. 1336–1342.
14. *Никишина Е.Е., Лебедева Е. Н., Дробот Д. В.* Индивидуальные и биметаллические маловодные гидроксиды циркония и гафния: Синтез и свойства // *Журн. неорг. химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1018–1027.
15. *Chaubey G.S., Yao Y., Makongo J.P.A., Sahoo P., Poudeu P.F.P., Wiley J. B.* Synthesis and thermal stability of HfO_2 nanoparticles // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2010. V. 1256. Symposium N – Functional Oxide Nanostructures and Heterostructures, 2010, 1256-N16–35.
16. *Никишина Е.Е., Лебедева Е. Н., Прокудина Н.А., Дробот Д. В.* Физикохимические свойства маловодных гидроксидов циркония и гафния и продуктов их термоллиза // *Неорг. матер.* 2015. Т. 51. № 12. С. 1284–1292.
17. *Polovov I.B., Bataev Y.S., Afonin Y. D., Volkovich V.A., Chukin A. V., Rakhmatullin A., Boča M.* Synthesis of HfO_2 from hafnium hydroxide hydrate // *J. Alloys Compds.* 2019. V. 790. P. 405–412.
18. *Таран Г.С., Баранчиков А. Е., Иванова О. С., Жижин К. Ю.* Гидротермальный синтез водных золь нанокристаллического HfO_2 // *Журн. неорг. химии.* 2020. Т. 65. № 6. С. 725–730.

19. *Заплишний В.Н., Строганов А.М., Скородневская Л.А., Строганов В.М., Котляров И.С., Заводное В.С.* Каталитический гидролиз алкоксисиланов и получение гидроизоляционных материалов на их основе // *Химия и химическая технология*. 1991. Т. 34. № 6. С. 4–15.
20. *Мурашкевич А.Н., Камлюк Т.В., Жарский И.М.* Получение пленок SiO₂ золь-гель методом и их свойства // *Труды Белорусского государственного технологического университета. Серия 3. Химия и технология неорганических веществ*. 2003. Вып. XI. С. 92–107.
21. *Rakhimova O.V., Magomedova O.S., Tsyganova T.* Investigation of hydrolytic polycondensation in systems based on tetraethoxysilane by DK-spectrophotometry method // *Glass Phys. Chem.* 2019. V. 45. № 6. P. 419–427.
22. *Kwon S.Y., Jung I.-H.* Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO–ZrO₂ and SiO₂–ZrO₂ systems // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2017. V. 37. № 3. P. 1105–1116.
23. *Rendtorff N.M., Grasso S., Hu C., Suarez G., Aglietti E.F., Sakka Y.* Zircon-zirconia (ZrSiO₄–ZrO₂) dense ceramic composites by spark plasma sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2012. V. 32. № 4. P. 787–793.
24. *Кульметьева В.Б., Красный Б.Л., Тарасовский В.П., Красный А.Б.* Цирконовая керамика с пониженной теплопроводностью // *Конструкции из композиц. матер.* 2009. № 3. С. 48–54.