

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский государственный университет»

На правах рукописи

Ворожцов Виктор Алексеевич

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПРОЦЕССЫ ИСПАРЕНИЯ
КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ,
СОДЕРЖАЩИХ ОКСИДЫ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН, профессор
Столярова Валентина Леонидовна

Санкт-Петербург – 2022

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы.....	11
1.1 Актуальность изучения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов	11
1.2 Особенности фазовых равновесий в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	17
1.3 Термодинамические свойства и процессы испарения индивидуальных оксидов лантана, самария, иттрия, циркония и гафния	27
1.3.1 Оксид лантана(III).....	27
1.3.2 Оксид самария(III).....	32
1.3.3 Оксид иттрия(III).....	34
1.3.4 Оксид циркония(IV).....	38
1.3.5 Оксид гафния(IV).....	43
1.4 Термодинамические свойства и процессы испарения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	46
2 Экспериментальная часть.....	52
2.1 Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена	52
2.2 Аппаратура.....	64
2.3 Синтез и химический анализ состава керамики на основе исследуемых систем.....	66
2.4 Полуэмпирические методы расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах.....	78
2.5 Обобщённая решёточная теория ассоциированных растворов	84
3 Результаты изучения термодинамических свойств и процессов испарения в исследуемых системах.....	87
3.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	87
3.2 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	93
3.3 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	97
3.4 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	100
3.5 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	105
3.6 Системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	108
4 Обсуждение результатов	113
4.1 Достоверность полученных экспериментальных данных о термодинамических свойствах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	113
4.2 Особенности описания термодинамических свойств в исследуемых системах	119
4.2.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	119
4.2.2 Системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	125
4.2.3 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	131

4.2.4 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	134
4.2.5 Системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$	138
Заключение	148
Благодарности	150
Список литературы.....	151
Приложение А (справочное) Интенсивности ионного тока LaO^+ в масс-спектрах пара над La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	169
Приложение Б (справочное) Интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	171
Приложение В (справочное) Результаты изучения образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.....	172
Приложение Г (справочное) Результаты изучения образцов систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.....	183
Приложение Д (справочное) Результаты калибровки эффузионной камеры при испарении фторида кальция	185
Приложение Е (справочное) Данные для расчёта избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ полиномиальными полуэмпирическими методами.	187

Введение

Актуальность темы исследования

Системы, содержащие оксиды гафния (HfO_2) и редкоземельных элементов (РЗЭ), представляют значительный интерес для получения широкого спектра перспективных материалов благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств, таких как термическая стабильность в широком температурном интервале до 2500-2900 К, низкая теплопроводность и высокая ионная проводимость. В настоящее время материалы на основе рассматриваемых систем находят успешное применение в различных высокотемпературных технологиях при разработке керамических форм и стержней для литья лопаток газотурбинных двигателей, термобарьерных покрытий, материалов для атомной энергетики, а также твёрдых электролитов в твердооксидных топливных элементах. [1–3]. Однако при синтезе и эксплуатации материалов на основе рассматриваемых систем при высоких температурах, как правило, протекают избирательные процессы испарения, что приводит к изменению состава и, как следствие, физико-химических свойств керамики высшей огнеупорности [4]. Для прогнозирования высокотемпературного поведения рассматриваемых систем, включая фазовые равновесия, оптимальным является термодинамический подход, успешная реализация которого возможна только при наличии достоверных экспериментальных данных о рассматриваемых системах в широких температурных интервалах. Этим обусловлена необходимость изучения различных аспектов высокотемпературного поведения систем на основе HfO_2 , в частности термодинамических свойств и процессов испарения.

Объектами настоящего исследования выбраны образцы керамики на основе многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов (иттрия, лантана и самария): $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Известно [5–7], что в настоящее время для разработки керамики высшей огнеупорности в основном используется стабилизированный оксидами РЗЭ оксид циркония (ZrO_2), который, однако, характеризуется высокотемпературными фазовыми превращениями, ограничивающими температурный диапазон использования указанных материалов. Предлагается, что одним из методов решения указанной проблемы является замещение ZrO_2 на HfO_2 , обладающий более высокими температурами и меньшими объёмными эффектами фазовых переходов [1–3]. Отмечается [8–10], что системы на основе HfO_2 и оксидов РЗЭ по своим свойствам могут рассматриваться как основа керамических форм и стержней для литья лопаток газотурбинных двигателей, а также новых термобарьерных покрытий, которые превосходят по эксплуатационным характеристикам

керамику на основе ZrO_2 , традиционно используемую для защиты деталей газотурбинных и дизельных двигателей от высокотемпературного окисления [5,6,11,12].

Керамика на основе оксидов гафния и РЗЭ традиционно рассматривается в числе перспективных материалов для атомной энергетики в связи с высоким коэффициентом поглощения нейтронов как гафния [2,13], так и ряда редкоземельных элементов, например самария и гадолия [14,15]. Высокие коэффициенты поглощения нейтронов требуются для различных технологически важных материалов в ядерных реакторах, в частности для регулирующих стержней. Не меньший интерес вызывает образование соединений в системах оксидов гафния и РЗЭ: гафнатов редкоземельных элементов, которые, благодаря способности формировать твёрдые растворы с соединениями актиноидов и устойчивости к ионизирующему излучению, могут использоваться для захоронения радиоактивных отходов [16,17]. Отдельно следует отметить перспективные электрохимические свойства как твёрдых растворов на основе стабилизированного HfO_2 [18], так и гафнатов РЗЭ [19].

Особый интерес вызывает использование для разработки высокотемпературной керамики нового поколения многокомпонентных систем, что позволяет получать оптимальный набор заданных физико-химических свойств благодаря широким возможностям по изменению содержаний компонентов [20]. Однако возрастание количества компонентов системы приводит к заметному усложнению экспериментального изучения фазовых равновесий, термодинамических свойств и процессов испарения исследуемых систем. Вследствие этого целесообразно рассмотреть возможность расчёта термодинамических свойств в системах La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, что стало одной из задач настоящей работы.

Степень разработанности темы исследования

В настоящее время исследования термодинамических свойств систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, проводятся в различных научных центрах, таких как Калифорнийский университет в Дейвисе (методами калориметрии растворения), Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (методами адиабатической и дифференциально-сканирующей калориметрии), Технический университет Горной академии Фрайберга (экспериментальное изучение и оптимизация термодинамических свойств и фазовых равновесий), Институт проблем материаловедения НАНУ (экспериментальное изучение и моделирование фазовых равновесий).

Следует отметить, что изучение процессов испарения в системах Y_2O_3 - ZrO_2 , Y_2O_3 - HfO_2 и ZrO_2 - HfO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена было начато в

Лаборатории высокотемпературной масс-спектрометрии Ленинградского государственного университета в конце 1970-х годов. Однако даже в настоящее время физико-химические свойства систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при высоких температурах изучены эпизодически, данные о концентрационных зависимостях термодинамических свойств имеются только в отдельных бинарных системах. Следовательно, в настоящем исследовании впервые проведено изучение равновесий конденсированная фаза-пар в широких концентрационных интервалах исследуемых систем с целью восполнения пробелов в информации о термодинамических свойствах и процессах испарения керамики на их основе.

Цель и задачи

Таким образом, в настоящем исследовании поставлена **цель** определения термодинамических свойств и процессов испарения образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Для реализации цели данной работы поставлены следующие **задачи**:

- идентификация состава пара над образцами керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (включая трёхкомпонентные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также бинарные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ системы);
- определение парциальных давлений молекулярных форм в паре и скоростей испарения образцов в рассматриваемых системах при высоких температурах;
- определение термодинамических свойств в конденсированной фазе рассматриваемых систем, в частности активностей компонентов, энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса;
- расчёт термодинамических свойств в рассматриваемых многокомпонентных системах полуэмпирическими методами Колера [21], Тупа [22], Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [24,25].

Научная новизна

Впервые масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены термодинамические свойства и процессы испарения в четырёхкомпонентных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая трёхкомпонентные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также бинарные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ системы, при температурах до 3000 К. Получены значения парциальных давлений молекулярных форм в паре над указанными системами и термодинамических свойств в рассматриваемых системах в широком концентрационном интервале.

Впервые рассмотрена возможность и проиллюстрирована корректность применения полуэмпирических методов Колера [21], Туца [22], Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [24,25] для расчёта избыточных энергий Гиббса и активностей компонентов в изученных системах в предположении о существовании в них твёрдых растворов. Рекомендованы оптимальные полуэмпирические подходы Вильсона и в ряде случаев Колера для расчёта термодинамических свойств рассмотренных систем в различных концентрационных областях как результат сопоставления рассчитанных и экспериментальных данных при высоких температурах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Полученные в настоящей работе результаты имеют как прикладное, так и фундаментальное значение. Исследование высокотемпературных равновесий в системах на основе оксида гафния и РЗЭ представляет значительный интерес для развития широкого спектра высокотемпературных технологий. Найденные температуры и формы испарения образцов в изученных системах, парциальные давления идентифицированных молекулярных форм в паре над ними и скорости испарения образцов необходимы для прогнозирования условий синтеза и эксплуатации новых материалов высшей огнеупорности на основе оксидов гафния и РЗЭ при высоких температурах. Без полученной информации невозможно осуществить выбор концентрационных интервалов в рассматриваемых системах, наиболее перспективных для разработки высокотемпературных материалов. Скорости испарения исследованных образцов при высоких температурах чрезвычайно важны для разработки подходов, нашедших применение при получении огнеупорных керамических покрытий, в частности, методами осаждения из газовой фазы, а также для оценки изменения содержаний компонентов керамических материалов при высокотемпературном синтезе и эксплуатации.

Термодинамический подход к изучению высокотемпературного поведения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ определяет теоретическую значимость настоящей работы. Полученные впервые термодинамические величины в рассматриваемых системах при высоких температурах, с одной стороны, позволяют в дальнейшем провести оптимизацию неизвестных фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams [26,27]), что в особенности актуально в случае возрастания числа компонентов в исследуемом материале и усложнения проведения экспериментальных исследований. С другой стороны, найденные значения термодинамических свойств и рассмотренные полуэмпирические подходы для расчёта этих величин в системах на основе оксидов гафния и РЗЭ с использованием данных только о соответствующих бинарных системах могут быть рекомендованы для дальнейшего

включения в международные базы термодинамических данных для расчёта высокотемпературных равновесий в оксидных системах.

Методология и методы исследования

Образцы керамики на основе исследованных систем получены методом твердофазного синтеза, а гафнат лантана гликоль-цитратным методом. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового и рентгенофлуоресцентного анализа.

Термодинамические свойства и процессы испарения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, который является оптимальным экспериментальным подходом для получения данных о физико-химических характеристиках труднолетучих керамических систем. Указанный подход представляет собой сочетание классического эффузионного метода Кнудсена для определения общего давления пара над исследуемой системой и масс-спектрометрического анализа состава газовой фазы над ней. По этой причине он позволяет определять как качественный и количественный состав пара над исследуемым образцом, так и термодинамические свойства компонентов в образце при рассмотрении равновесий конденсированная фаза-пар [28–30].

Расчёт избыточных энергий Гиббса в рассматриваемых многокомпонентных системах по данным для соответствующих бинарных систем выполнен полуэмпирическими методами Колера [21], Тупа [22], Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [24,25].

Положения, выносимые на защиту

1. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена установлено, что состав пара над образцами керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температурах выше 2200 К соответствует процессам испарения индивидуальных оксидов. Впервые полученные величины парциальных давлений идентифицированных молекулярных форм в паре и скоростей испарения изученных образцов позволили выбрать концентрационные интервалы в исследованных системах, оптимальные для разработки материалов высшей огнеупорности.

2. Впервые определены значения термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, при температурах 2337-2461 К, которые могут быть использованы для дальнейшей оптимизации фазовых равновесий, а также рекомендованы для включения в международные базы данных.

3. Впервые проведено рассмотрение возможности применения полуэмпирических методов Колера, Тупа, Редлиха-Кистера и Вильсона для расчёта термодинамических свойств в многокомпонентных системах на основе оксидов гафния, циркония и РЗЭ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах при высоких температурах. Рекомендации по выбору того или иного полуэмпирического подхода могут быть включены в международные базы данных и моделей.

Степень достоверности и апробация результатов

Достоверность полученных результатов и сделанных выводов основана на применении стандартного оборудования с использованием традиционных методов исследования. Термодинамические свойства и процессы испарения образцов в системах на основе оксидов гафния и РЗЭ изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, корректность и воспроизводимость результатов которого была неоднократно проиллюстрирована ранее на примере значительного числа оксидных систем при высоких температурах. Отличительной особенностью рассматриваемого метода является проведение стандартных метрологических процедур согласно рекомендациям Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC). Теоретические основы использованных для расчёта методов Колера, Тупа, Редлиха-Кистера и Вильсона были подробно разработаны ранее для растворов органических соединений и нашли неоднократное экспериментальное подтверждение. Достоверность применения этих теоретических подходов для расчёта свойств многокомпонентных систем на основе оксидов гафния и РЗЭ рассмотрена при сопоставлении с результатами экспериментальных исследований, полученными в настоящей работе.

По теме работы опубликовано семь статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК. Результаты работы были представлены в докладах на десяти конференциях: International KEMS Workshop (Юлих, Германия, 2017), XVI Конференции молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: от фундаментальных исследований к современным технологиям» (Москва, Россия, 2017), Двенадцатой студенческой конференции-конкурсе «Химия, физика и механика материалов» (Санкт-Петербург, Россия, 2017), XXII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2019) (Санкт-Петербург, Россия, 2019), XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry (Санкт-Петербург, Россия, 2019), 13-м симпозиуме с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (Новосибирск, Россия, 2020), 6-м междисциплинарном научном форуме с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, Россия, 2020), IV Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные

керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (Москва, Россия, 2020), IX Всероссийской конференции с международным участием «Масс-спектрометрия и её прикладные проблемы».

Работа поддержана проектами Российского фонда фундаментальных исследований № 16-03-00940, № 19-03-00721 и № 20-33-90175.

1 Обзор литературы

1.1 Актуальность изучения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов

Интерес к изучению физико-химических свойств систем, содержащих HfO_2 , связан с возможностью разработки на их основе широкого спектра высокотемпературных материалов. HfO_2 относится к ряду оксидов с наивысшей огнеупорностью, благодаря высокой тугоплавкости, низкой летучести, а также устойчивости к высокотемпературному окислению [1,31]. Наряду с указанными характеристиками для современной техники представляют значительный интерес следующие уникальные свойства HfO_2 , такие как химическая и коррозионная стойкость в агрессивных средах, высокий коэффициент поглощения нейтронов, возможность эксплуатации в условиях высоких и низких давлений, а также способность к образованию соединений, характеризующихся высокотемпературной проводимостью либо, наоборот, диэлектрическими свойствами [1,2,31,32].

Однако, как неоднократно показано [1,3,33], изделия и покрытия на основе индивидуального оксида гафния не позволяют сохранять эксплуатационные свойства при циклических изменениях температуры в широком интервале. Согласно [3,20,33,34] при повышении температуры в индивидуальном HfO_2 наблюдаются полиморфные превращения между моноклинной и тетрагональной, а также между тетрагональной и кубической модификациями. Указанные превращения приводят к изменению фазового состава материалов и сопровождаются объёмными эффектами, что вызывает растрескивание керамических изделий, отслаивание теплозащитных покрытий и потерю эксплуатационных свойств. Среди подходов, позволяющих избежать протекания высокотемпературных фазовых переходов в материалах на основе оксида гафния, следует отметить стабилизацию HfO_2 оксидами РЗЭ, которая наиболее полно изучена на примере стабилизации оксидом иттрия оксида циркония, являющегося ближайшим аналогом гафния по четвёртой группе Периодической системы химических элементов [5,6,20,35,36]. Отмечено [20], что использование только двух компонентов в оксидных системах часто не позволяет получить материалы с заданным комплексом физико-химических свойств, например, сочетающим высокую прочность и ионную проводимость или низкую теплопроводность и заданные параметры термического расширения. Применение высокотемпературной керамики с тремя и более компонентами позволяет более широко варьировать характеристики разрабатываемых материалов для получения оптимальной совокупности физико-химических свойств при изменении содержаний компонентов. По этой

причине в настоящей работе в качестве объекта исследования выбраны многокомпонентные системы, содержащие HfO_2 и оксиды РЗЭ (La_2O_3 , Sm_2O_3 и Y_2O_3).

Ещё один перспективный подход, позволяющий предотвратить переходы между полиморфными модификациями HfO_2 в высокотемпературной керамике, заключается в использовании вместо стабилизированного HfO_2 соединений, не имеющих фазовых превращений в температурных интервалах, важных для практического применения огнеупорных материалов. В качестве таких материалов рассматриваются [6,37–40] гафнаты лантаноидов с общей формулой $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, где здесь и далее Ln – элемент ряда лантаноидов. Согласно [20] для гафнатов лантаноидов характерно наличие одной стабильной полиморфной модификации в интервале от комнатной температуры до 2000 К. Именно это свойство гафнатов позволяет обеспечить стабильность фазового состава материалов на их основе в экстремальных условиях работы высокотемпературной керамики. Как убедительно показано в обзоре Андриевской [20], соединения $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ характеризуются термодинамически стабильной структурой пирохлора при переходе от La до Tb, а также структурой флюорита при переходе от Dy до Lu. С учётом актуальности изучения высокотемпературного поведения соединений, рассмотренных выше, в настоящей работе в качестве объектов исследования выбраны системы на основе HfO_2 , содержащие оксиды тех элементов ряда лантаноидов, для которых известно образование гафнатов со структурой пирохлора, как первого элемента ряда лантаноидов – лантана, так и элемента, находящегося в середине ряда – самария. Необходимо отметить, что термодинамические свойства и процессы испарения гафната гадолиния, одного из последних элементов в ряду лантаноидов, для которого известно образование соединения со структурой пирохлора, были изучены ранее [41].

Благодаря сочетанию уникальных физико-химических свойств керамика на основе систем, содержащих HfO_2 и оксиды РЗЭ, весьма перспективна для широкого спектра высокотемпературных приложений в различных областях современного материаловедения, включая высокотемпературные защитные покрытия. Например, модификация общепринятых составов высокотемпературной керамики компонентами рассматриваемых систем может также найти применение в конструкции высокотемпературных печей для разлива стали в металлургии, в качестве обмазок огнеупоров, материалов тиглей для плавки и литейных форм, защитных покрытий для оборудования и изделий, функционирующих в условиях высокотемпературного окисления, а также теплоизоляционных материалов в высокотемпературной технике и в специальной защитной экипировке от тепловых воздействий [31,42]. В настоящее время особенный интерес представляет получение материалов высшей

огнеупорности для газовых турбин, применяемых в авиационно-космической технике и энергетике на основе систем, содержащих HfO_2 и оксиды РЗЭ.

Необходимо подчеркнуть, что в начале XXI века среди наиболее сложных проблем самолётостроения и ракетно-космической техники является разработка нового поколения газотурбинных двигателей [43]. Увеличение эффективности газотурбинных двигателей требует повышения температуры газа, поступающего в турбину, и, следовательно, модернизации применяемых в настоящее время конструкционных материалов для повышения жаропрочности. Одним из направлений повышения качества материалов, работающих в условиях экстремальных температур, является разработка усовершенствованных сплавов и композитов для деталей газотурбинных двигателей [8,43,44], что неизбежно ведёт к необходимости оптимизации технологии литья деталей из новых сплавов и композитов. Поиск и исследование материалов для литейных форм и стержней является одной из сложнейших проблем авиастроения, не теряющей актуальность на протяжении всей истории создания и развития газовых турбин [8]. Следует отметить, что не менее важное направление такой модернизации предусматривает также разработку материалов для керамических термобарьерных покрытий, работающих при температурах выше 2000 К. Таким образом, системы на основе HfO_2 и оксидов РЗЭ, как следует из рассмотрения их физико-химических свойств, представляют значительный интерес для дальнейшего применения как для получения керамических форм для литья лопаток газотурбинных двигателей из современных жаропрочных сплавов, так и для разработки термобарьерных покрытий [1,2,11,43,45].

Модернизация технологии литья деталей газотурбинных двигателей невозможна без разработки новых керамических форм и стержней с тонкой стенкой, обеспечивающей интенсивный отвод тепла при погружении формы в расплав охладителя для направленной кристаллизации турбинной лопатки. Согласно проведённому анализу, представленному в обзоре [43], к литейным формам и стержням в авиационной промышленности в настоящее время предъявляется требование о необходимости сохранения эксплуатационных характеристик до температуры 2073 К при толщине стенки не более 4 мм по сравнению с находящимися в эксплуатации формами для литья деталей газотурбинных двигателей с предельными рабочими температурами, не превышающими 1873 К при толщине стенки около 10 мм. Отметим, что низкая теплопроводность систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, позволит исключить боковые теплопотери при литье деталей с целью обеспечения одинаковых условий кристаллизации лопаток и направленного роста их структуры [1,8,43,46]. Таким образом, высокая термическая стабильность, жаропрочность и тугоплавкость однозначно свидетельствует о том, что выбранные для исследования системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и

$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ весьма перспективны для дальнейшего получения усовершенствованных литейных форм и стержней.

Известно [43], что в современных газотурбинных двигателях детали горячей части двигателя функционируют при температурах на несколько сотен градусов выше температуры плавления основного материала. Это стало возможным благодаря современным технологиям охлаждения деталей в процессе работы, а также нанесению специальных термобарьерных покрытий, предохраняющих рабочие поверхности от термических и химических нагрузок [5,7,43,47]. В настоящее время для защиты деталей газотурбинных двигателей от высокотемпературных окисления и деградации наибольшее распространение получили покрытия на основе оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (*yttria-stabilized zirconia*, YSZ) [5,6,9,37,48], как отмечено выше. Стабилизация ZrO_2 приводит к тому, что материалы на основе YSZ являются однофазными и не претерпевают фазовых переходов в циклических процессах нагрева и охлаждения из-за образования метастабильного тетрагонального (2-5 мол. % Y_2O_3) или кубического (>8 мол. % Y_2O_3) твёрдого раствора, которые традиционно получили название частично или полностью стабилизированного ZrO_2 соответственно [49,50]. Однако задача повышения эффективности газотурбинных двигателей требует увеличения рабочих температур поверхностей деталей горячей части двигателя до 1623 К [51] и даже выше, вплоть до 2200 К [43]. С использованием керамики только на основе YSZ в составе термобарьерных покрытий такого повышения эффективности газотурбинных двигателей достичь не удаётся, так как начиная с температур 1473-1523 К [12,36,38,51–55] наблюдается распад метастабильного тетрагонального твёрдого раствора YSZ, сопровождающийся изменением объёма, характеристик термического расширения и теплопроводности, а также спеканием огнеупорной керамики.

Следовательно, для повышения рабочих температур газотурбинных двигателей необходимы новые материалы для термобарьерных покрытий с более протяжённым температурным интервалом фазовой стабильности по сравнению с YSZ [6,48]. Диапазон материалов, которые потенциально могли бы использоваться для получения термобарьерных покрытий нового поколения, значительно ограничен из-за широкого набора требований к сочетанию оптимальных физико-химических свойств материалов. Такие материалы должны характеризоваться не только уже рассмотренной выше фазовой стабильностью в интервале рабочих температур, но и низкой теплопроводностью, а также коэффициентом термического расширения, которые соответствуют параметрам теплового расширения защищаемого сплава. По этой причине наиболее рационально проводить поиск новых материалов для термобарьерных покрытий путём модификации YSZ, свойства которого удовлетворяют

большинству требований к теплозащитным покрытиям. Один из подходов к модификации YSZ предполагает использование в качестве стабилизаторов вместо Y_2O_3 или в дополнение к нему других оксидов РЗЭ, таких как Sc_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 [9,47,52,55–57]. Например, было установлено [47], что стабилизация ZrO_2 оксидами иттербия, неодима или гадолиния уменьшает теплопроводность покрытия практически на 50 % по сравнению с YSZ.

Ещё одним методом улучшения характеристик термобарьерных покрытий является замещение ZrO_2 на HfO_2 для получения стабилизированного оксида гафния либо использование соединений со структурой пироклора как самостоятельно в качестве покрытия, так и в качестве верхнего слоя, нанесённого на YSZ [6,9,37–40,48,58]. Показано [1,36,58], что керамика, содержащая HfO_2 , превосходит по ширине температурного интервала фазовой стабильности материалы на основе ZrO_2 из-за более высоких температур фазовых превращений в HfO_2 , меньших объёмных эффектов этих превращений и более лёгкой релаксации напряжений как следствие протекающих при более высоких температурах. При изучении физико-химических свойств покрытий на основе HfO_2 , стабилизированного Y_2O_3 , отмечено [11,58], что, хотя такие покрытия по большинству параметров не превосходят материалы на основе YSZ, однако они характеризуются большей фазовой стабильностью даже при температурах выше 1473 К из-за образования полностью стабилизированной кубической модификации. Весьма обнадеживающие результаты получены при исследовании покрытий на основе гафната самария, для которого найдены меньшие значения теплопроводности и большее соответствие коэффициента расширения по отношению к никелевым сплавам, чем в случае YSZ [59].

Кратко рассмотрим также другие области применения материалов на основе систем La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 . По аналогии с цирконатами гафнаты РЗЭ образуют твёрдые растворы с радиоактивными ионами актиноидов, что в совокупности с устойчивостью к ионизирующему излучению делает рассматриваемые соединения перспективными материалами для захоронения и иммобилизации радиоактивных отходов [16,17,60]. Гафний в отличие от циркония характеризуется высоким коэффициентом поглощения нейтронов [2,13]. По этой причине оксид гафния в сочетании с оксидами РЗЭ, например самария и гадолиния, отличающихся высокой поглощающей способностью по отношению к нейтронам [14,15], может использоваться в атомной энергетике для разработки широкого спектра технологически важных материалов, в частности для регулирующих стержней в водоохлаждаемых ядерных реакторах [1,2,13].

Благодаря высокой диэлектрической проницаемости HfO_2 , представляет интерес изучение соединений на его основе как материалов для высокопроницаемых подзатворных изоляторов (*high-k gate dielectric*) в транзисторах [3,61]. Известно [3], что используемый в

настоящее время в качестве подзатворного изолятора SiO_2 обладает широкой запрещённой зоной и относительно невысокой диэлектрической константой, но уже достиг предела толщины слоя изолятора, дальнейшее уменьшение которого приведёт к существенному росту тока утечек затвора. Следовательно, для дальнейшего улучшения характеристик транзисторов требуются материалы с диэлектрической проницаемостью, более высокой, чем у SiO_2 , широкой запрещённой зоной и термической стабильностью относительно диффузии и реакции с субстратом и металлом, что характерно для HfO_2 [61]. При изучении возможности применения тонких плёнок на основе HfO_2 и HfO_2 , допированных оксидами РЗЭ, в качестве подзатворных изоляторов [3] были обнаружены сегнетоэлектрические свойства указанных систем [62–64]. Следовательно, плёнки на основе HfO_2 и оксидов РЗЭ перспективны для дальнейшего получения сегнетоэлектрической оперативной памяти (*FRAM*) со структурой металл-сегнетоэлектрик-металл, что обусловлено разработанной технологией внедрения указанных плёнок в микроэлектронике, стабильностью при их контакте с кремнием и большой шириной запрещённой зоны.

В дополнение к указанным выше свойствам гафнатов лантаноидов со структурой пироклора с общей формулой $A_2B_2O_7$, где A – трёхвалентных элемент, B – четырёхвалентный элемент, необходимо ещё отметить уникальные электрохимические свойства [19,65]. Следует отметить, что в пироклорной структуре не занята одна восьмая кристаллографических анионных позиций и существуют кислородные вакансии, поэтому гафнаты лантаноидов со структурой пироклора характеризуются собственной, а не примесной кислородной проводимостью [19,66,67]. Изучению структуры и проводящих характеристик гафнатов лантаноидов посвящён цикл работ Шляхтиной с соавторами [19,65,68–70]. Известно, что материалы со значительной высокотемпературной кислородной проводимостью находят широкое применение в различных областях, например при разработке мембран для выделения кислорода, газовых сенсоров и твердооксидных топливных элементов, эксплуатация которых протекает при температурах выше 1200 К [19,67].

Таким образом, как следует из изложенного выше, исследование физико-химических свойств керамики на основе систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, весьма актуально для широкого применения в различных областях современной техники и материаловедения, включая термодинамические свойства и процессы испарения при высоких температурах. Необходимо подчеркнуть, что в настоящей работе основное внимание направлено на исследование высокотемпературных равновесий конденсированная фаза-пар как в бинарных системах, включая гафнаты РЗЭ, так и в многокомпонентных системах при сочетании нескольких оксидов РЗЭ.

1.2 Особенности фазовых равновесий в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

Для La_2O_3 известны три устойчивые полиморфные модификации в твёрдой фазе: низкотемпературная гексагональная *A*, высокотемпературная гексагональная *H* и высокотемпературная кубическая *X* [34,71,72]. При комнатной температуре стабильной является гексагональная модификация $\text{A-La}_2\text{O}_3$ с пространственной группой P-3m1 . При температуре (2313 ± 20) К и давлении 1 бар протекает фазовое превращение $\text{A-La}_2\text{O}_3$ до высокотемпературной гексагональной модификации $\text{H-La}_2\text{O}_3$, которая относится уже к другой пространственной группе $\text{P6}_3/\text{mmc}$ [34,72,73]. При дальнейшем повышении температуры до (2373 ± 30) К $\text{H-La}_2\text{O}_3$ переходит в высокотемпературную кубическую модификацию $\text{X-La}_2\text{O}_3$ (пространственная группа Im-3m) [34,73,74]. Температура плавления $\text{X-La}_2\text{O}_3$ равна (2578 ± 15) К [34,74,75].

Известно [34,71,72], что Sm_2O_3 имеет пять стабильных полиморфных модификаций. При температуре 298 К и давлении 1 бар известно существование Sm_2O_3 в моноклинной ($\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, пространственная группа – C2/m) и низкотемпературной кубической ($\text{C-Sm}_2\text{O}_3$, пространственная группа – Ia-3) полиморфных модификациях. Из них стабильной при температуре 298 К считается $\text{C-Sm}_2\text{O}_3$, а моноклинная фаза $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ рассматривается в качестве метастабильной [74]. При этом отмечается, что энергии Гиббса указанных модификаций очень близки, а превращения одной фазы в другую при температурах ниже 900 К чрезвычайно замедленны [74], что обуславливает возможность существования оксида в обеих модификациях при температурах до 900 К, а также значительный разброс результатов определения температуры фазового превращения $\text{C-Sm}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{B-Sm}_2\text{O}_3$ [34]. Оцененная температура превращения $\text{C-Sm}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{B-Sm}_2\text{O}_3$ составила (676 ± 20) К согласно [34], 900 К согласно [74] и 1153 К согласно [72]. Фазовое превращение $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ до низкотемпературной гексагональной модификации $\text{A-Sm}_2\text{O}_3$ протекает при достижении температуры (2173 ± 30) К [34,72] или (2190 ± 20) К [74]. $\text{A-Sm}_2\text{O}_3$ претерпевает переход к высокотемпературной гексагональной модификации $\text{H-Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 2369 К [72], (2395 ± 20) К [74] или (2403 ± 30) К [34]. При дальнейшем увеличении температуры до (2523 ± 30) К $\text{H-Sm}_2\text{O}_3$ переходит в высокотемпературную кубическую модификацию $\text{X-Sm}_2\text{O}_3$, которая плавится при температуре (2613 ± 15) К [34,72,74].

Y_2O_3 характеризуется двумя устойчивыми модификациями в твёрдой фазе при давлении 1 бар [34,76,77]. При температуре 298 К устойчив кубический $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ с пространственной группой Ia-3 (структурный тип биксбиита). Фазовый переход, протекающий при температуре

(2600 ± 30) К, приводит к образованию гексагональной модификации $\text{H-Y}_2\text{O}_3$ ($\text{P6}_3/\text{mmc}$) [34,72]. Температура плавления $\text{H-Y}_2\text{O}_3$ составляет (2712 ± 12) К [34,77,78]. Существуют сведения ещё об одной модификации оксида иттрия $\text{F-Y}_2\text{O}_3$ со структурой флюорита (Fm-3m), образующейся при температуре выше 2500 К [76,77]. Однако до сих пор не установлено, является ли $\text{F-Y}_2\text{O}_3$ стабильной модификацией в каком-либо температурном интервале или это метастабильная фаза при любых температурах. Данные о температурах и энтальпиях фазовых переходов с участием $\text{F-Y}_2\text{O}_3$ в литературе не найдены, поэтому эта модификация была исключена из рассмотрения в работах [76,77] при проведении термодинамического моделирования фазовых равновесий в системе Y-O.

Для ZrO_2 и HfO_2 известны три стабильные полиморфные модификации при давлении 1 бар [1,3,32,33,79]. При комнатной температуре наиболее устойчивыми модификациями ZrO_2 и HfO_2 является моноклинная фаза со структурным типом бадделеита (пространственная группа $\text{P2}_1/\text{c}$). Ионы циркония и гафния в этой структуре имеют координационное число семь. Установлено [2,3], что превращение моноклинных фаз ZrO_2 и HfO_2 в тетрагональные модификации ($\text{P4}_2/\text{mmc}$) является мартенситным и протекает в конечном температурном интервале, который зависит от метода получения образца, размера частиц, наличия примесей а также от того, при нагревании или охлаждении оксида определялась температура перехода, и лежит в пределах 1273-1478 К для ZrO_2 [80,81] и 2045-2110 К для HfO_2 [81]. Указанный фазовый переход сопровождается увеличением плотности на 7.5% и 3.4 % для ZrO_2 и HfO_2 соответственно [3,82] и координационного числа иона металла с семи до восьми.

При дальнейшем увеличении температуры наблюдается полиморфное превращение тетрагонального оксида ZrO_2 или HfO_2 в кубическую модификацию со структурой флюорита (F-MeO_2 , $\text{Me} = \text{Zr}$ или Hf , пространственная группа Fm-3m). В структуре флюорита катионы циркония и гафния занимают позиции в гранях и вершинах кубической элементарной ячейки, а анионы кислорода размещены в образующихся восьми тетраэдрических междуузлиях внутри ячейки. Таким образом, ионы металлов (циркония и гафния), а также кислорода имеют координационные числа восемь и четыре соответственно [3,33].

Из-за экспериментальных трудностей, связанных со слишком высокой температурой эксперимента, имеются противоречивые данные о природе фазового перехода между тетрагональной и кубической модификациями в индивидуальных ZrO_2 и HfO_2 . В настоящее время нет однозначного мнения о типе фазового превращения из-за проблем, связанных с достоверным определением существования объёмного эффекта перехода между указанными выше модификациями [83,84]. Совокупность имеющихся экспериментальных данных позволяет предположить [83,84], что переход от тетрагональной к кубической модификации относится к

слабому первому роду, то есть имеются небольшие разрывы первых производных термодинамических потенциалов по интенсивным переменным.

Проблемы, связанные с проведением экспериментальных исследований при высоких температурах, при определении температуры перехода от тетрагональной к кубической модификации ZrO_2 привели к значительному разбросу найденных значений от 2558 К до 2650 К [85]. В справочном издании под редакцией В. П. Глушко приняты значения (2620 ± 20) К и (13 ± 2) кДж/моль для температуры и энтальпии перехода тетрагональный \leftrightarrow кубический ZrO_2 соответственно, а также значения (2983 ± 15) К и (90 ± 5) кДж/моль для температуры и энтальпии плавления ZrO_2 [86]. Тетрагональный HfO_2 претерпевает превращение до кубической модификации со структурой флюорита ($F-HfO_2$, пространственная группа $Fm-3m$) при температурах выше 2773 К [2,3,33,79]. В справочном издании под редакцией В. П. Глушко даны значения температуры и энтальпии перехода, равные соответственно (2793 ± 20) К и (18 ± 7) кДж/моль [86]. Как неоднократно показано в [2,3,86], плавление $F-HfO_2$ наблюдается при температуре (3073 ± 25) К.

Фазовые равновесия в системах $La_2O_3-HfO_2$, $Sm_2O_3-Y_2O_3$ и $Sm_2O_3-HfO_2$ неоднократно изучены экспериментально [87–93] и обобщены в справочнике под редакцией Ф. Я. Галахова [94,95] и обзорах [20,96]. На основе совокупности имеющихся экспериментальных данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах фазовые равновесия в системах $La_2O_3-HfO_2$ [97] и $Sm_2O_3-Y_2O_3$ [34,98] были в дальнейшем оптимизированы в рамках подхода CALPHAD. По мнению Андриевской [20], из-за низкой скорости диффузии компонентов систем на основе оксидов гафния и РЗЭ при образовании новых фаз наблюдаются значительные экспериментальные трудности достижения равновесного фазового состава при низких температурах, поэтому фазовые соотношения в рассматриваемых системах, как правило, экспериментально не изучались при температурах менее 1773 К. Фазовые диаграммы систем $La_2O_3-HfO_2$, $Sm_2O_3-Y_2O_3$ и $Sm_2O_3-HfO_2$ характеризуются ограниченной растворимостью компонентов в твёрдых растворах на основе полиморфных модификаций составляющих оксидов, а также промежуточных фаз [20] и приведены на рисунках 1-3 соответственно.

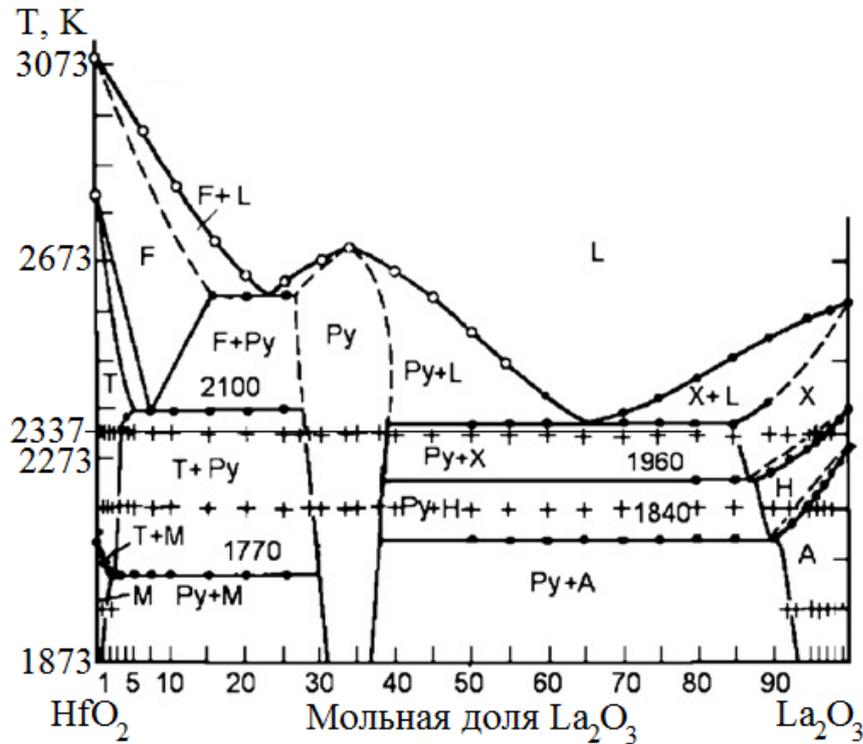


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [20,89]. Условные обозначения: *A*, *H* и *X* – твёрдые растворы на основе низкотемпературной гексагональной, высокотемпературной гексагональной и высокотемпературной кубической модификаций La_2O_3 . *F*, *T*, *M* и *Py* – твёрдые растворы на основе кубической, тетрагональной и моноклинной модификаций HfO_2 и гафната лантана со структурой пирохлора, *L* – расплав. Добавлена прямая при температуре 2337 К, при которой выполнено изучение термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в настоящей работе

Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ неоднократно изучена экспериментально [87–89]. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ установлено существование индивидуального соединения гафната лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора (Fd-3m). Согласно [87] $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ плавится конгруэнтно при температуре 2573 К, при этом определённая в [89] температура плавления составила (2693 ± 25) К. В результате оптимизации фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в рамках подхода CALPHAD получено значение температуры плавления $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, равное 2676 К [97]. Данные о фазовых равновесиях, полученные в работах [87,89] в концентрационном интервале от $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ до индивидуального HfO_2 , не противоречат друг другу. Однако в концентрационном интервале от $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ до индивидуального La_2O_3 наблюдаются несоответствия даже качественного состава сосуществующих фаз. В [87] с использованием метода отжига и закалок найдено, что в концентрационных интервалах вблизи La_2O_3 существует твёрдый раствор на основе низкотемпературной гексагональной модификации *A*-

La_2O_3 при всех температурах вплоть до плавления. Согласно [89] твёрдый раствор на основе $\text{A-La}_2\text{O}_3$ стабилен только при температурах ниже 2300 К. При повышении температуры наблюдались твёрдые растворы на основе высокотемпературных гексагональной и кубической модификаций La_2O_3 . Указанное несоответствие, по-видимому, может быть связано с тем, что твёрдые растворы на основе высокотемпературных модификаций La_2O_3 не удаётся получить при комнатной температуре, так как при понижении температуры они превращаются в твёрдый раствор на основе $\text{A-La}_2\text{O}_3$, термодинамически устойчивого при низких температурах [88]. В работе [89] помимо метода отжига и закалок использовались методы дифференциального термического анализа и сверхбыстрых закалок из расплава, что позволило определить концентрационные интервалы устойчивости незакаливаемых фаз в рассматриваемой системе.

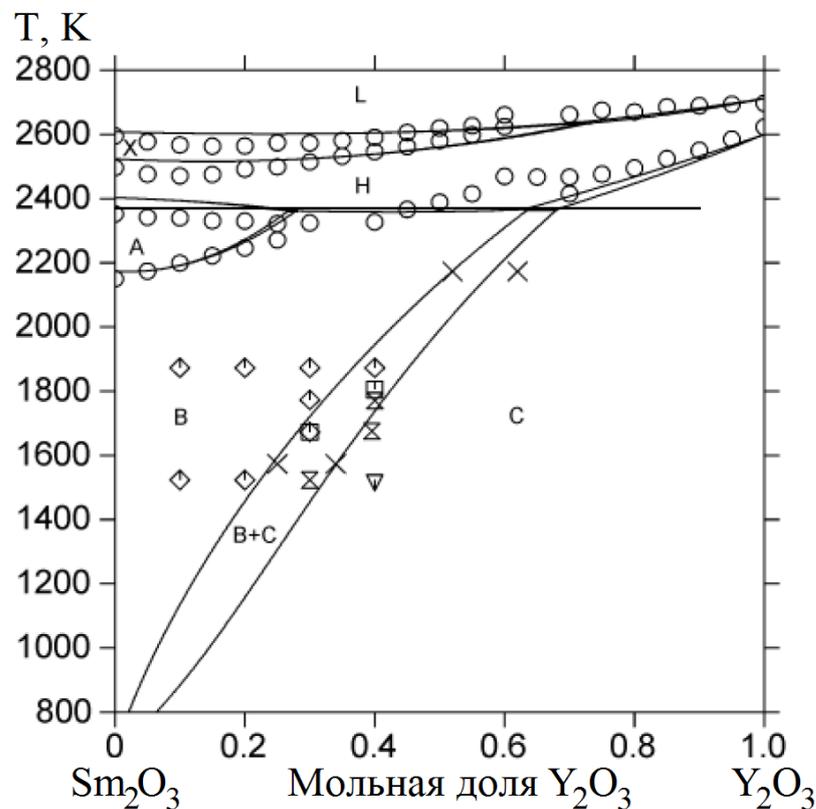


Рисунок 2 – Фазовая диаграмма системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 , оптимизированная в работе [98].
 Условные обозначения A , H , X и L приняты по аналогии с рисунком 1. B – твёрдый раствор на основе моноклинной модификации Sm_2O_3 . C – твёрдый раствор на основе кубической модификации Y_2O_3 со структурой биксбиита. Добавлена прямая при температуре 2373 К, при которой выполнено исследование термодинамических свойств в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 в настоящей работе

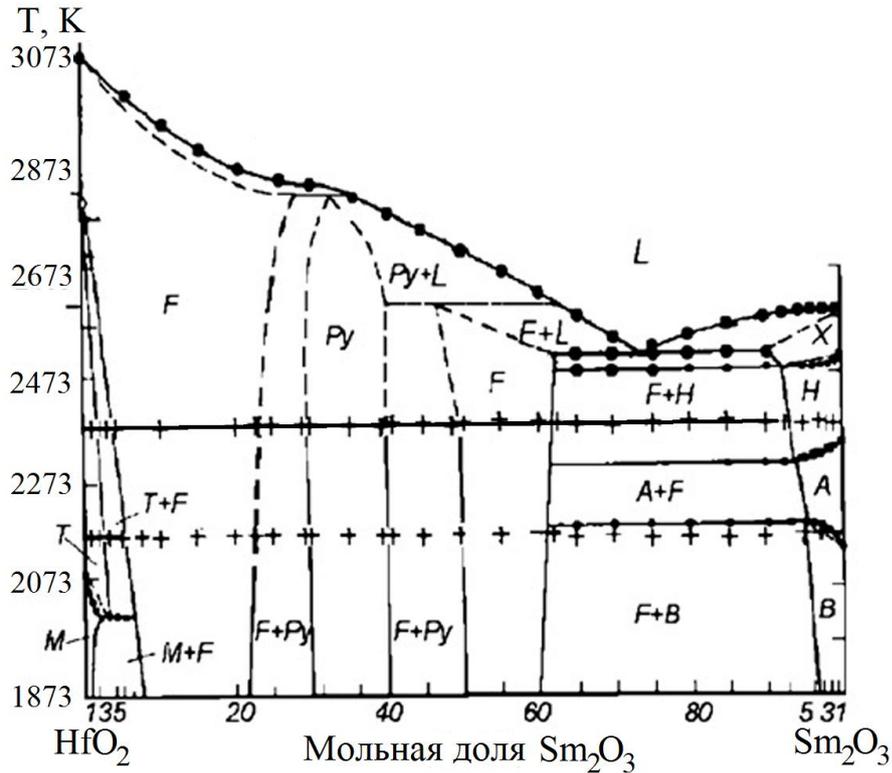


Рисунок 3 – Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [20,91]. Условные обозначения приняты как и на рисунках 1 и 2. Добавлена прямая при температуре 2373 К, при которой выполнено исследование термодинамических свойств в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в настоящей работе

Рассмотрим подробнее результаты, полученные в [89] и представленные на рисунке 1. Гафнат лантана имеет область гомогенности, ширина которой увеличивается при возрастании температуры и составляет 6 мол. % при температуре 1873 К и при 13 мол. % температуре 2573 К. На кривой ликвидуса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ наблюдаются две эвтектические точки по обе стороны от точки плавления $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Показано [89], что растворимость La_2O_3 в твёрдых растворах на основе моноклинной и тетрагональной модификаций HfO_2 невелика и не превышает 5 мол. %. Растворимость La_2O_3 в HfO_2 со структурой флюорита составляет почти 20 мол. % при температуре 2623 К. При увеличении содержания HfO_2 образуется двухфазная область, где в равновесии находятся твёрдые растворы на основе полиморфной модификации HfO_2 и на основе пирохлора. Температуры фазовых превращений между полиморфными модификациями La_2O_3 при введении HfO_2 уменьшаются. Протяжённость областей твёрдых растворов увеличивается при переходе от А- La_2O_3 к Н- La_2O_3 и Х- La_2O_3 , причём растворимость HfO_2 в указанных твёрдых растворах составляет 10 мол. %, 12 мол. % и 15 мол. % соответственно. Отметим, что фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ представлена на рисунке 1 по данным [20,89].

Фазовые равновесия в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ изучены экспериментально методами рентгеновского фазового анализа закалённых образцов и дифференциально-термического анализа [92,98], а также оптимизированы в рамках подхода CALPHAD [34,98]. Показано, что в рассматриваемой системе не образуются промежуточные соединения и наблюдаются фазовые равновесия только с участием твёрдых растворов на основе полиморфных модификаций Sm_2O_3 и Y_2O_3 . В связи с тем, что оба оксида (Sm_2O_3 и Y_2O_3) имеют высокотемпературную гексагональную H-модификацию, в данной системе образуется непрерывный гексагональный твёрдый раствор на её основе, простирающийся от одного индивидуального оксида до другого. Твёрдые растворы на основе других полиморфных модификаций Sm_2O_3 и Y_2O_3 характеризуются ограниченной взаимной растворимостью компонентов. Согласно [92] гексагональный H-твёрдый раствор претерпевает эвтектоидное превращение при температуре 2323 К и содержании Y_2O_3 30 мол. %, распадаясь на твёрдые растворы на основе низкотемпературной гексагональной A- Sm_2O_3 и моноклинной B- Sm_2O_3 модификаций. Перитектоидный распад H-твёрдого раствора наблюдался при температуре 2473 К и содержании Y_2O_3 65 мол. % с образованием твёрдых растворов на основе моноклинной B- Sm_2O_3 модификации и кубической C- Y_2O_3 модификации [92,94]. Как следует из фазовой диаграммы, рисунок 2, в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2373 К наблюдались следующие фазовые соотношения: твёрдый раствор на основе низкотемпературного гексагонального A- Sm_2O_3 в интервале 0-23 мол. % Y_2O_3 , гексагональный H-твёрдый раствор при 23-64 мол. % Y_2O_3 , двухфазная область равновесия H-твёрдого раствора и твёрдого раствора на основе C- Y_2O_3 модификации, а также область гомогенности C-твёрдого раствора от 69 мол. % до 100 мол. % Y_2O_3 .

Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приведена на рисунке 3 [20,91]. Отмечено, что растворение Sm_2O_3 в полиморфных модификациях HfO_2 приводит к уменьшению температур переходов между моноклинной и тетрагональной, а также между тетрагональной и кубической фазами [90,91]. Растворимость Sm_2O_3 в моноклинной и тетрагональной модификациях HfO_2 не превышала 2-3 мол. %. При этом введение Sm_2O_3 в кубическую модификацию HfO_2 приводило к её существенной стабилизации и образованию протяжённого твёрдого раствора со структурой флюорита, отделённого от твёрдых растворов на основе низкотемпературных модификаций HfO_2 двухфазными областями. При температуре 2373 К тетрагональный твёрдый раствор существует согласно фазовой диаграмме системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ на рисунке 3 до 1.5 мол. % Sm_2O_3 . От 1.5 мол. % до 3.5 мол. % Sm_2O_3 наблюдается двухфазная область тетрагонального и кубического твёрдых растворов, а в интервале 3.5-22.5 мол. % Sm_2O_3 идентифицирована область гомогенности твёрдого раствора со структурой флюорита. При дальнейшем увеличении

содержания Sm_2O_3 в системе образуется соединение гафнат самария со структурой пирохлора (пространственная группа Fd-3m кубической сингонии). Область гомогенности этого соединения согласно рисунку 3 и работе [91] составляет 29-40 мол. % Sm_2O_3 . Однако по результатам, полученным при рассмотрении концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки в исследуемых твёрдых растворах, установлено [90], что однофазная область гафната самария простирается от 22 мол. % до 43 мол. % Sm_2O_3 и практически не зависит от температуры.

Данные о характере плавления $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ противоречивы. В соответствии с результатами исследований [95,96] гафнат самария со структурой пирохлора незадолго до плавления превращается в твёрдый раствор $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита. В работе [90] при анализе рентгеновских дифракционных спектров образцов, закалённых в воде после плавления, показано, что $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора плавится конгруэнтно при температурах выше 2713 К. В [91] методом рентгеновского фазового анализа закалённых образцов гафната самария из расплава установлено, что $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ плавится инконгруэнтно при температуре (2823 ± 25) К, разлагаясь до твёрдого раствора со структурой флюорита, обогащённого HfO_2 по сравнению с $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, и расплава, обогащённого Sm_2O_3 .

В области с более высоким содержанием Sm_2O_3 наблюдаются заметные противоречия между результатами, полученными в работах [90] и [91]. Отсутствует соответствие даже относительно типа твёрдого раствора, существующего в данной области в двухфазном равновесии с твёрдым раствором со структурой пирохлора, а затем формирующего однофазное поле при повышении мольной доли Sm_2O_3 . В работе [90] установлено, что твёрдый раствор в указанном концентрационном интервале системы Sm_2O_3 - HfO_2 имеет кубическую модификацию Sm_2O_3 со структурой биксбиита. Однако согласно [91] фаза C- Sm_2O_3 не участвует в равновесиях в рассматриваемой системе при температурах выше 1873 К, а с твёрдым раствором со структурой пирохлора сосуществует твёрдый раствор со структурой флюорита на основе кубической модификации HfO_2 .

В концентрационных интервалах, примыкающих к индивидуальному Sm_2O_3 , установлено существование твёрдых растворов на основе полиморфных модификаций Sm_2O_3 , отделённых от отмеченного выше кубического раствора двухфазными полями [20,96]. При этом в работе [90], выполненной методом рентгеновского фазового анализа закалённых образцов, были идентифицированы твёрдые растворы на основе только двух полиморфных модификаций индивидуального Sm_2O_3 : моноклинной B- Sm_2O_3 и низкотемпературной гексагональной A- Sm_2O_3 . В работе [91] также отмечена невозможность получения твёрдых растворов на основе высокотемпературной гексагональной H- Sm_2O_3 и высокотемпературной кубической

модификаций $X\text{-Sm}_2\text{O}_3$ в результате закалки образцов. Однако привлечение методов высокотемпературного рентгеновского, петрографического и дифференциально-термического анализа позволило [91] выявить границы существования фазовых полей незакаливаемых твёрдых растворов на основе $\text{H-Sm}_2\text{O}_3$ и $X\text{-Sm}_2\text{O}_3$, а также областей их двухфазных равновесий с кубическим твёрдым раствором на основе F-HfO_2 . Показано [91], что температура превращений между полиморфными модификациями Sm_2O_3 уменьшается при введении HfO_2 за исключением перехода $\text{B-Sm}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{A-Sm}_2\text{O}_3$, температура которого увеличивается. Рост температуры превращения моноклинного Sm_2O_3 в низкотемпературную гексагональную фазу с увеличением содержания HfO_2 был также отмечен в [90]. Согласно рисунку 3 при температуре 2373 К в интервале 40-50 мол. % Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ наблюдается двухфазная область сосуществования твёрдых растворов со структурами пирохлора и флюорита, а от 50 мол. % до 61 мол. % Sm_2O_3 область гомогенности твёрдого раствора на основе F-HfO_2 . Дальнейшее увеличение содержания Sm_2O_3 приводит к области двухфазного равновесия твёрдых растворов на основе F-HfO_2 и $\text{H-Sm}_2\text{O}_3$ в интервале 61-92 мол. % Sm_2O_3 , а затем к полю однофазного твёрдого раствора на основе $\text{H-Sm}_2\text{O}_3$, существующего до 100 мол. % Sm_2O_3 .

Фазовая диаграмма системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ подробно изучена экспериментально в серии работ Андриевской и Лопато [99–101]. Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2173 К, воспроизведённое из работы [99], представлено на рисунке 4. Показано [99–101], что в рассматриваемой системе основными идентифицированными фазами были твёрдые растворы на основе полиморфных модификаций индивидуальных оксидов, а также соединений бинарных систем: $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и LaYO_3 (структурный тип перовскита, пространственная группа – Pnma). Новые соединения, которые не были идентифицированы в соответствующих бинарных системах, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ не найдены. При температуре 2173 К отмечены протяжённые области гомогенности твёрдых растворов на основе $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора с максимальной растворимостью Y_2O_3 , равной 18 мол. %; на основе F-HfO_2 со структурой флюорита с максимальной растворимостью La_2O_3 , равной 8.5 мол. %; на основе $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ со структурой биксбиита, достигающего состава 7 мол. % La_2O_3 , 79 мол. % La_2O_3 и 14 мол. % HfO_2 ; а также на основе $\text{H-La}_2\text{O}_3$ и $\text{H-Y}_2\text{O}_3$ [101]. Поверхность ликвидуса системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ характеризуется тремя инвариантными точками: одной эвтектической и двумя квазиперитектическими. В эвтектической точке в равновесии находятся три твёрдые фазы: твёрдые растворы на основе $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $X\text{-La}_2\text{O}_3$ и $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ – а также расплав состава $\text{La}_2\text{O}_3\text{:Y}_2\text{O}_3\text{:HfO}_2 = 50.5\text{:}26.5\text{:}23.0$ (мол. %). Тройная эвтектика имеет температуру 2313 К, что

соответствует минимальной температуре существования термодинамически стабильного расплава в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [99].

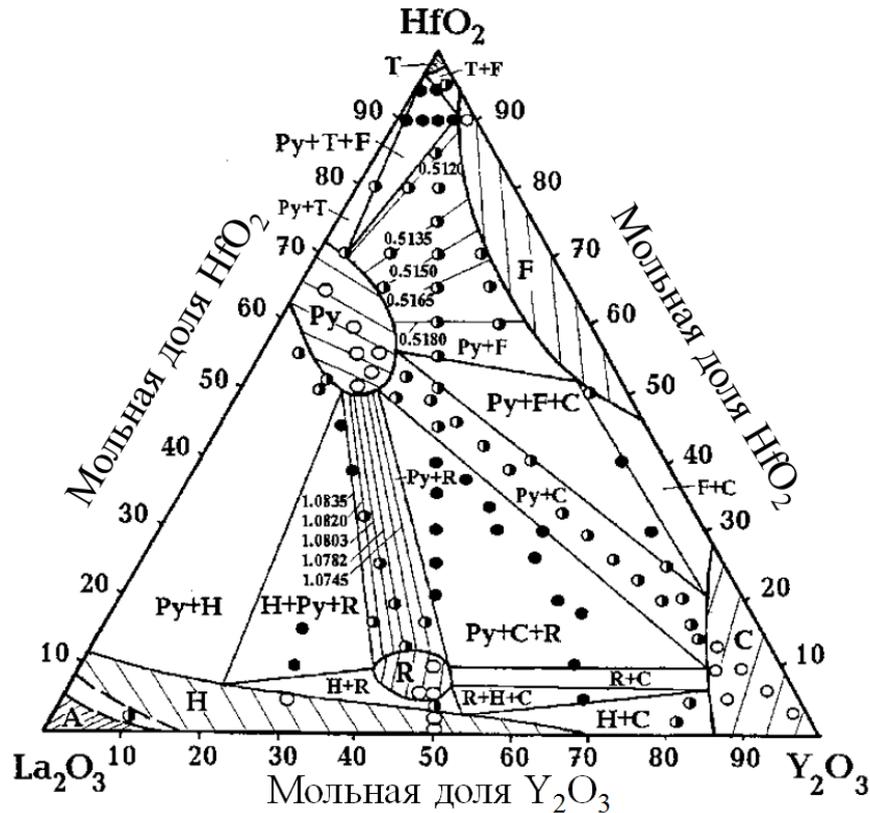


Рисунок 4 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2173 К [99]. Условные обозначения приняты аналогично рисункам 1 и 2. R – твёрдый раствор на основе соединения LaYO_3 (структурный тип перовскита, пространственная группа – $Pnma$)

Фазовая диаграмма системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в широком интервале температур в литературе не найдена. Топология поверхностей ликвидуса и солидуса системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ представлена в работе [20]. В этой работе были рассчитаны характерные особенности поверхности ликвидуса и солидуса в рассматриваемой системе. Следует отметить, что были найдены две инвариантные точки, представляющие реакции квазиперитектического типа с участием расплава ($L + \text{H-Y}_2\text{O}_3 = \text{X-Sm}_2\text{O}_3 + \text{C-Y}_2\text{O}_3$ и $L + \text{F-HfO}_2 = \text{X-Sm}_2\text{O}_3 + \text{C-Y}_2\text{O}_3$). Показано [20], что эвтектика в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ совпадает с эвтектикой в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Следовательно, минимальная температура, при которой появляется расплав в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, составляет 2513 К. Изотермическое сечение рассматриваемой системы при температуре 1873 К изучено в работе [102] и воспроизведено на рисунке 5. Показано существование при указанной температуре в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ твёрдых

растворов на основе моноклинных и кубических модификаций оксидов РЗЭ и гафния, а также на основе пирохлора $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$.

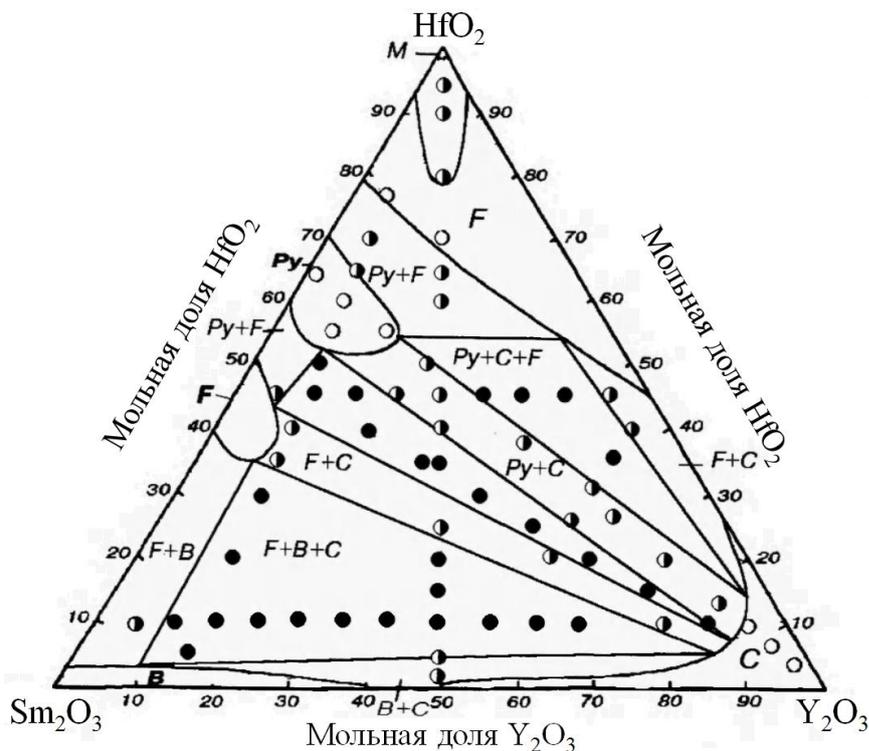


Рисунок 5 – Изотермическое сечение фазовой диаграммы системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 1873 К [102]. Условные обозначения приняты аналогично рисункам 1 и 2

Таким образом, проведённый анализ имеющихся данных о фазовых равновесиях в системах La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 позволяет заключить, что имеющиеся результаты весьма ограничены, а в ряде случаев противоречивы. С этой точки зрения, необходимость получения достоверной термодинамической информации в рассматриваемых системах при высоких температурах является чрезвычайно актуальной для дальнейшего прогнозирования фазовых равновесий в рассматриваемых системах с использованием подхода CALPHAD.

1.3 Термодинамические свойства и процессы испарения индивидуальных оксидов лантана, самария, иттрия, циркония и гафния

1.3.1 Оксид лантана(III)

Процессы испарения индивидуального La_2O_3 были неоднократно изучены ранее [103–107] и обобщены в монографии [108].

Уолш с сотрудниками [103] классическим эффузионным методом исследовали процессы испарения La_2O_3 при температурах 2230-2440 К. В работе [103] указано, что для корректного определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом эффузионным методом Кнудсена необходимо иметь информацию о формах испарения образца. При этом авторы [103] отметили, что, хотя классический метод Кнудсена не позволяет определить однозначно качественный и количественный состав пара над исследуемой системой, по сопоставлению экспериментальных данных с рассчитанными парциальными давлениями для гипотетических процессов испарения возможно оценить, протекает ли испарение образца по одному или по нескольким из гипотетических направлений. Возможность взаимодействия La_2O_3 с материалом камеры оценивалась методом рентгеновского фазового анализа остатков оксида после частичного испарения, а также взвешиванием эффузионной камеры после полного испарения La_2O_3 с учётом испарения вольфрама при исследованных температурах. С использованием указанных методов в работе [103] не наблюдалось значительного взаимодействия La_2O_3 с вольфрамом при высоких температурах. Опираясь на полученные данные о скорости испарения La_2O_3 , авторы пришли к выводу, что La_2O_3 испаряется с полной диссоциацией до LaO и O согласно соотношению



С привлечением данных о парциальных давлениях пара LaO над La_2O_3 , полученных в [103], определены коэффициенты (A и B) уравнения температурной зависимости парциальных давлений LaO над La_2O_3 в температурном интервале 2230-2440 К согласно формуле

$$\lg p_i = -\frac{A}{T} + B.$$
 (2)

где p_i – парциальное давление молекулярной формы пара i над образцом, Па;

T – температура, К.

Коэффициенты A и B уравнения (2), найденные на основе данных работы [103], приведены в таблице 1.

Семёнов и Щукарёв [104] масс-спектрометрическим методом при испарении с иридиевой ленты-испарителя исследовали состав пара над La_2O_3 в температурном интервале 1753-1863 К. В масс-спектре пара над La_2O_3 при низкой энергии ионизации (10 эВ) были идентифицированы ионы LaO^+ . Увеличение энергии ионизации до 45 эВ приводило к появлению в масс-спектре пара над La_2O_3 осколочного иона La^+ . Авторы [104] сделали вывод, что основными молекулярными формами пара над индивидуальным La_2O_3 были LaO и O .

¹⁾ где здесь и далее «(г)» и «(к)» после формул в реакциях соответствуют газообразному и конденсированному состоянию вещества соответственно.

Таблица 1 – Коэффициенты A и B в уравнении (2) температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара LaO над La₂O₃, энтальпия реакции (1), определённая в указанном температурном интервале (ΔH_T°) и пересчитанная к температуре 0 К с использованием данных [109] (ΔH_0° , $D^\circ_0(\text{LaO})$) – энергия диссоциации LaO при температуре 0 К

T , К	Материал камеры	A	B	ΔH_T° , кДж/моль	ΔH_0° , кДж/моль	$D^\circ_0(\text{LaO})$, кДж/моль	Литература
2230-2440	W	27259±3600	11.9±1.5	1600±200	1600±200	780±20	[103]
2234-2441	W	28555±1070	12.5±0.5	1640±60	1720±60	780±20	[105]
1600-2400	W	30090*	13.0*	1728	1789	795±4	[106]
2190-2310	-	30030±160	12.68±0.06	1724±9	1797±9	796±7	[109]
2313-2383	-	29940±160	12.64±0.06	1720±9			
2383-2583	-	29820±160	12.59±0.06	1715±9			

* Результаты расчёта авторов [106]. На основе экспериментальных данных [106] при испарении из вольфрамовой камеры Кнудсена температурная зависимость парциальных давлений пара LaO над La₂O₃ описана уравнением (3).

Позднее авторы работы [103], используя как классический эффузионный метод Кнудсена с вольфрамовыми эффузионными камерами, так и его сочетание с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы, провели более детальное изучение процессов испарения La₂O₃ [105]. Авторы показали, что испарение La₂O₃ начинается с инконгруэнтной стадии, когда происходит изменение состава конденсированной фазы, а после достигается стационарное состояние с постоянной скоростью испарения образца. Методами рентгеновского фазового анализа и окисления после частичного испарения определён конгруэнтно испаряющийся состав оксида лантана La₂O_{2.96}. В масс-спектрах пара над образцом в интервале температур 2234-2441 К были идентифицированы ионы LaO⁺, La⁺ и O⁺, а также не обнаружены ионы, соответствующие продуктам взаимодействия с материалом камеры. Ионы лантана исчезали из масс-спектров пара над La₂O₃, когда энергию ионизирующих электронов уменьшали до 15 эВ. Авторы [105] сделали вывод о том, что La⁺ – это осколочные ионы и что атомарный La отсутствовал в паре над рассматриваемым оксидом. С привлечением данных, полученных в работе [105], найдены коэффициенты A и B в уравнении (2) для парциальных давлений пара LaO над La₂O₃, таблица 1. Определена величина энтальпии реакции (1), которая составила (1778±4) кДж/моль при 0 К при расчёте с использованием приведённых энергий Гиббса и (1720±60) кДж/моль при 0 К при расчёте на основе углового коэффициента A в уравнении (2). Рассчитана также энергия диссоциации газообразного LaO при температуре 0 К, таблица 1.

В работе [106] были исследованы процессы перехода La₂O₃ в газовую фазу при испарении из вольфрамовых и ренийевых эффузионных камер при температурах 1933-2408 К и 1778-2427 К соответственно методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Интенсивность ионного тока La^+ в масс спектре пара над La_2O_3 при температуре 2160 К составила менее 0.1 % от ионного тока LaO^+ , при этом ионы с молекулярной массой оксидов вольфрама не наблюдались. Парциальные давления LaO над La_2O_3 в вольфрамовой камере были выше на 40-80 %, чем в рениевой камере. При повышении температуры отмечено отклонение стехиометрии конгруэнтно испаряющегося оксида от La_2O_3 в сторону дефицита по кислороду. Методом окисления при температуре 1573 К образца La_2O_3 после испарения при температуре 2400 К определены конгруэнтно испаряющиеся составы оксида, соответствовавшие формулам $\text{La}_2\text{O}_{2.980 \pm 0.003}$ в вольфрамовой камере и $\text{La}_2\text{O}_{2.998 \pm 0.002}$ в рениевой камере, что свидетельствовало о более сильных восстановительных свойствах вольфрама по сравнению с рением. В работе [106] определены энтальпия образования и энергия диссоциации LaO при 0 К, температурная зависимость энергии Гиббса образования газообразного LaO , а также уравнение температурной зависимости парциальных давлений пара LaO над оксидом лантана при испарении из вольфрамовой камеры в температурном интервале 1933-2408 К

$$\lg p(\text{LaO}, \text{Па}) = (17.317 \pm 1.679) - \frac{(4.539 \pm 0.728) \times 10^4}{T} + \frac{(0.139 \pm 0.079) \times 10^8}{T^2}. \quad (3)$$

На основе полученных данных об испарении La_2O_3 из вольфрамовой и рениевой камер Кнудсена с привлечением температурных зависимостей энергий Гиббса образования LaO , O и La_2O_3 авторы [106] рассчитали температурную зависимость парциальных давлений пара LaO над стехиометрическим La_2O_3 в температурном интервале 1600-2400 К, коэффициенты которой приведены в таблице 1.

Испарение La_2O_3 изучено методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием эффузионных камер из вольфрама [107]. Отмечено, что переход La_2O_3 в газовую фазу характеризуется двумя стадиями: инконгруэнтной стадией, протекающей в процессе достижения конгруэнтно испаряющегося состава конденсированной фазы, и стационарной стадией, при которой величины парциальных давлений пара над образцом не изменялись с течением времени при постоянной температуре до полного испарения La_2O_3 . Установлено [107], что при температуре 2200 К для обеих стадий характерно существование LaO , O и небольшого количества атомарного La в паре над оксидом лантана. Изучение начального этапа испарения La_2O_3 позволило показать, что парциальные давления кислорода на этом этапе увеличивались, а LaO и La уменьшались. Соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара LaO и La при температуре 2200 К в стационарном состоянии составляло 13. В паре над La_2O_3 идентифицированы также оксиды вольфрама, указывающие на взаимодействие образца с материалом камеры: при температуре 2200 К наибольшее парциальное давление из оксидов вольфрама было у молекулярной формы пара WO_2 ,

составившее 3.9×10^{-4} Па, что на три порядка ниже парциального давления LaO при той же температуре. Для определения конгруэнтно испаряющегося состава образец оксида лантана после изучения процессов испарения окислялся в кислороде при температуре 1773 К в течение семи дней. За это время не наблюдалось увеличение массы или восстановления белого цвета оксида. С учётом этого обстоятельства, а также в результате рассмотрения временных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над оксидом лантана при достижении стационарного состояния авторы [107] сделали вывод о том, что конгруэнтно испаряющийся состав оксида лантана дефицитен по лантану, а не по кислороду и соответствует формуле $\text{La}_2\text{O}_{3+x}$.

Таким образом, особенности процессов испарения La_2O_3 , наблюдавшиеся в работах [103–107], не всегда соответствуют друг другу. В рассмотренных исследованиях отмечено, что основными молекулярными формами пара над La_2O_3 в температурном интервале 1753–2440 К являются LaO и O. Авторы [106,107] идентифицировали в паре также атомарный La, парциальное давление которого было на 1–3 порядка меньше парциального давления LaO. При этом в работах [103–105] атомарный La не был обнаружен в паре над La_2O_3 . Отмечено [105–107] также, что переход La_2O_3 в газовую фазу начинается с инконгруэнтной стадии, которая характеризуется изменением состава конденсированной фазы. Определённый в [105,106] конгруэнтно испаряющийся состав оксида лантана имел дефицит по кислороду по сравнению со стехиометрическим La_2O_3 и соответствовал формулам $\text{La}_2\text{O}_{2.96}$ и $\text{La}_2\text{O}_{2.980 \pm 0.003}$ соответственно. При этом в [106] величину отклонения состава конгруэнтно испаряющегося оксида лантана от стехиометрического соотношения связали с восстановительным действием вольфрама, из которого изготовлена эффузионная камера. При использовании рениевой камеры конгруэнтно испаряющийся состав оксида лантана соответствовал формуле $\text{La}_2\text{O}_{2.998 \pm 0.002}$. Авторы [107], наоборот, наблюдали образование дефицитного по лантану конгруэнтно испаряющегося состава $\text{La}_2\text{O}_{3+x}$ при проведении высокотемпературных экспериментов из вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена.

Следует отметить, что температурные интервалы зависимостей парциальных давлений пара LaO над La_2O_3 , полученных в работах [103,105,106], перекрываются с температурами существования всех полиморфных модификаций La_2O_3 : низкотемпературной гексагональной A- La_2O_3 , высокотемпературной гексагональной H- La_2O_3 и высокотемпературной кубической X- La_2O_3 . По этой причине в таблице 1 приведены также температурные зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара LaO над La_2O_3 и энтальпии испарения La_2O_3 , рассчитанные по данным справочного издания под редакцией В. П. Глушко [109] по отдельности для каждой полиморфной модификации. Как следует из таблицы 1, коэффициенты

уравнения (2), а также энтальпии испарения La_2O_3 , рассчитанные по данным [109] для различных полиморфных модификаций, соответствуют друг другу в пределах погрешности указанных величин.

Следовательно, рассмотренные расхождения в имеющихся экспериментальных данных о процессах испарения La_2O_3 явились основной причиной для исследования температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара над La_2O_3 , полученных в настоящей работе.

1.3.2 Оксид самария(III)

Испарение Sm_2O_3 изучено в работах [104,110–112]. Данные указанных работ свидетельствуют о том, что Sm_2O_3 переходит в газовую фазу согласно уравнениям



Семёнов и Щукарёв [104] исследовали состав пара над Sm_2O_3 масс-спектрометрическим методом при испарении с иридиевой ленты-испарителя. В масс-спектре пара над Sm_2O_3 при энергии ионизации 10 эВ были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ с соотношением интенсивностей $I_{\text{SmO}^+}/I_{\text{Sm}^+}$, равным 0.77, которое увеличилось до 0.99 при увеличении энергии ионизации до 45 В. К сожалению, авторы [104] не указали температуру, при которой были измерены масс-спектры пара над Sm_2O_3 , и не привели парциальные давления идентифицированных молекулярных форм пара, ограничившись выводом, что пар над индивидуальным Sm_2O_3 состоял из SmO , Sm и O .

Паниш [110] исследовал испарение Sm_2O_3 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в температурном интервале 1950-2350 К с использованием камер Кнудсена из иридия или оксида тория. В масс-спектре пара над Sm_2O_3 идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ . Определено соотношение $I_{\text{SmO}^+}/I_{\text{Sm}^+}$ в масс-спектре пара над Sm_2O_3 , равное 1.0-2.0 при температуре 2000 К и различных энергиях ионизации. Без определения энергий появления SmO^+ и Sm^+ в масс-спектре пара над Sm_2O_3 сделано предположение о том, что интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ , измеренные при энергии ионизации 20 эВ, соответствуют прямой ионизации молекулярных форм SmO и Sm . Отмечено, что при испарении Sm_2O_3 из камеры Кнудсена, изготовленной из иридия или оксида тория, он переходит в газовую фазу конгруэнтно, как показано по результатам рентгеновского фазового анализа образца оксида самария после испарения. Значения парциальных давлений молекулярных форм пара SmO и Sm над Sm_2O_3 определены при температуре 2000 К методом сравнения ионных токов с

использованием родия в качестве внутреннего стандарта давления, составившие 3.0×10^{-4} Па для обеих молекулярных форм.

Амес с сотрудниками [111] изучали процессы испарения ряда оксидов редкоземельных элементов, включая Sm_2O_3 в температурном интервале 2333-2499 К, с привлечением эффузионного метода Кнудсена и масс-спектрометрического анализа изомолекулярной газофазной реакции кислородного обмена $\text{YO} + \text{Sm} = \text{SmO} + \text{Y}$. Масс-спектрометрический анализ состава пара при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, позволил показать, что в паре над Sm_2O_3 основными молекулярными формами являлись SmO , Sm и O . Анализ кривой интенсивности ионизации Sm^+ в масс-спектрах пара над Sm_2O_3 свидетельствовал о происхождении Sm^+ в результате прямой ионизации атомарного самария. Ионы, связанные со взаимодействием Sm_2O_3 с вольфрамом, не были идентифицированы в масс-спектре пара над изученным образцом. Соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара SmO к Sm было равно девяти и незначительно изменялось при изменении температуры. Авторы [111] с привлечением результатов изучения газофазной реакции $\text{YO} + \text{Sm} = \text{SmO} + \text{Y}$, а также эффузионных данных определили энергию диссоциации газообразного SmO при температуре 0 К, составившую (590 ± 20) кДж/моль. На основе найденных в [111] скоростей эффузии Sm_2O_3 в температурном интервале 2333-2499 К в предположении об испарении Sm_2O_3 по уравнениям (4) и (5) были получены коэффициенты уравнения (2) температурной зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над Sm_2O_3 :

$$\lg p(\text{SmO}, \text{Па}) = -\frac{30000 \pm 3000}{T} + (12.3 \pm 1.1), \quad (6)$$

$$\lg p(\text{Sm}, \text{Па}) = -\frac{30000 \pm 3000}{T} + (11.4 \pm 1.1). \quad (7)$$

Температурная зависимость парциального давления пара SmO (6) позволила определить энтальпию реакции (4), равную (1700 ± 150) кДж/моль при температуре 2416 К, а также (1820 ± 150) кДж/моль при температуре 298 К с привлечением литературных данных [74] об изменениях энтальпии Sm_2O_3 , SmO и O при изменении температуры от 0 К до 2416 К.

В работе [112] изучено испарение Sm_2O_3 из вольфрамовой камеры Кнудсена методом высокотемпературной масс-спектрометрии. В температурном интервале 2265-2668 К в масс-спектре пара над Sm_2O_3 идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ . Методом измерения энергий появления указанных ионов, которая в пределах погрешности не противоречила энергиям ионизации соответствующих молекулярных форм пара SmO и Sm , показано, что Sm_2O_3 переходит в газовую фазу согласно уравнениям (4) и (5). Получены следующие уравнения

температурных зависимостей парциальных давлений молекулярных форм пара SmO и Sm над Sm₂O₃ [112] в температурном интервале 2265-2668 К

$$\lg p(\text{SmO}, \text{Па}) = -\frac{30544 \pm 1413}{T} + (12.42 \pm 0.08), \quad (8)$$

$$\lg p(\text{Sm}, \text{Па}) = -\frac{30360 \pm 1872}{T} + (11.84 \pm 0.08). \quad (9)$$

Энтальпия реакции (4), рассчитанная на основе углового коэффициента уравнения (8), равна (1750±80) кДж/моль при температуре 2466 К. С привлечением литературных данных [74] эта величина была пересчитана к температуре 298 К и составила (1820±80) кДж/моль, что согласуется со значением, полученным на основе результатов работы [111].

Несмотря на то, что процессы испарения и термодинамические свойства индивидуального Sm₂O₃ изучены в немногочисленных работах, полученные экспериментальные данные находятся в удовлетворительном соответствии в пределах экспериментальных погрешностей определения изученных величин. Следует отметить, что температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над Sm₂O₃ соответствовали температурам существования нескольких модификаций Sm₂O₃: A-Sm₂O₃ и H-Sm₂O₃ в работе [111] и A-Sm₂O₃, H-Sm₂O₃, X-Sm₂O₃ и расплава в работе [112].

1.3.3 Оксид иттрия(III)

Процессы испарения индивидуального Y₂O₃ изучены ранее в следующих работах [103,107,111,113–118] классическим эффузионным методом Кнудсена и масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Уолш с сотрудниками [103] исследовали испарение Y₂O₃ классическим эффузионным методом из вольфрамовой камеры Кнудсена по аналогичной методике, которая описана выше при изучении испарения La₂O₃ в той же работе. При испарении Y₂O₃ при температурах 2500 К, 2600 К и 2700 К не было отмечено взаимодействия с материалом вольфрамовой камеры. На основе полученных данных при сопоставлении с теоретическими расчётами для гипотетически возможных реакций испарения Y₂O₃ из вольфрамовой эффузионной камеры авторы [103] заключили, что испарение Y₂O₃ протекает по уравнению (10):



Коэффициенты уравнения температурной зависимости парциальных давлений YO над Y₂O₃ в температурном интервале 2500-2700 К, оцененные по данным работы [103], представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коэффициенты A и B в уравнении (2) температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара YO над Y_2O_3 , энтальпия реакции (10), определённая в изученном температурном интервале (ΔH_T°) и пересчитанная к температуре 0 К с использованием данных [109] (ΔH_0° , $D^\circ_0(YO)$) – энергия диссоциации YO при температуре 0 К

T , К	Материал камеры	A	B	ΔH_T° , кДж/моль	ΔH_0° , кДж/моль	$D^\circ_0(YO)$, кДж/моль	Литература
2500-2700	W	32034±500	12.3±0.2	1840±30	1980±30	680±20	[103]
2509-2720	W	32376±1412	12.2±0.5	1860±80	2000±80	705±1	[113]
2492-2697	W	31295±2032	12.0±0.8	1800±120	1940±120	720±20	[111]
2220-2650	W	34570±160	13.147±0.068	1985±9	2060±9	703±6	[114]
2550-2800	W, покрытый Ir	-	-	2000±40 (2600 К)	2130±40	670±20	[115]
2123-2267	W	43040±3150	16.7±1.4	2470±180	2530±180	-	[116]
2691-2940	W	34676±1295	12.33±0.46	1990±70	2230±70	-	[117]
2257-2703	W	35387±388	13.52±0.17	2030±20	2110±20	690±10	[118]
2300-2550	-	34467	13.086	1979±11	2050±11	714±7	[109]

Масс-спектрометрическим эффузионным методом изучен состав пара над Y_2O_3 при испарении образца из камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама [113]. Исследования выполнены при температурах 2490-2720 К. Показано [113], что Y_2O_3 переходит в газовую фазу в виде молекулярных форм пара YO, Y и O, причём соотношение количеств YO к Y было не менее 65. Состав образца, изученный после испарения в интервале 2490-2720 К, соответствовал формуле $Y_2O_{2.996}$, которая принята авторами в качестве конгруэнтно испаряющегося состава оксида иттрия [113]. В работе [113] также определена энергия диссоциации и температурная зависимость энергии Гиббса образования газообразного YO. Значения парциальных давлений молекулярной формы пара YO над Y_2O_3 , приведённые Акерманном с сотрудниками [113], позволили получить коэффициенты уравнения (2) в температурном интервале 2509-2720 К, которые приведены в таблице 2.

По аналогии с изучением состава пара над Sm_2O_3 и термодинамических свойств SmO исследовали процессы, протекающие в паре над Y_2O_3 в температурном интервале 2492-2697 К, а также термодинамические характеристики реакции $YO + La = LaO + Y$ в паре над системой $La + Y_2O_3$ [111]. Масс-спектрометрический анализ состава пара при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, позволил показать, что в паре над Y_2O_3 основными молекулярными формами являлись YO и O. В масс-спектрах пара над Y_2O_3 были также идентифицированы ионы Y^+ , кривые ионизации которых свидетельствовали о частичном происхождении Y^+ в результате прямой ионизации атомарного иттрия. При этом соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара YO к Y было больше 200 и незначительно изменялось при

изменении температуры. Авторы [111] с привлечением результатов изучения газофазной реакции $YO + La = LaO + Y$, а также эффузионных данных без учёта взаимодействия Y_2O_3 с вольфрамовой камерой определили энтальпию образования и энергию диссоциации газообразного YO при температуре 0 К, приведённую в таблице 2. На основе найденных в [111] скоростей эффузии Y_2O_3 в температурном интервале 2492-2697 К в предположении об испарении Y_2O_3 по уравнению (10) были получены коэффициенты уравнения (2) температурной зависимости парциальных давлений пара YO над Y_2O_3 , которые также приведены в таблице 2.

Работа [113] продолжена Акерманном с сотрудниками позднее [114] с целью изучения системы $Y-Y_2O_3$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии при испарении из вольфрамовых эффузионных камер. Образец Y_2O_3 , выдержанный в вакууме в вольфрамовой эффузионной камере при температуре 2680 К в течение двух часов, анализировался путём окисления в кислороде при температуре 1575 К для определения конгруэнтно испаряющегося состава оксида. Полученный состав $Y_2O_{2,99}$ не противоречил результатам работы [113]. Определены коэффициенты температурной зависимости парциальных давлений YO в паре над Y_2O_3 в температурном интервале 2220-2650 К, таблица 2. В масс-спектрах пара над Y_2O_3 были идентифицированы ионные токи YO^+ и Y^+ , составлявший приблизительно 2 % от интенсивностей ионного тока YO^+ и определявшийся фрагментацией молекул YO при ионизации, а также составом конденсированной фазы. В работе [114] определены термодинамические свойства газообразного YO : энергия Гиббса образования в интервале 1600-2800 К, парциальная молярная энтальпия испарения YO из Y_2O_3 при температуре 2400 К, энтальпия образования и энергия диссоциации при 0 К.

Тревизан и Депо [107] исследовали испарение Y_2O_3 методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием эффузионных камер из вольфрама, уделяя особое внимание процессам, происходящим во время достижения конгруэнтно испаряющегося состава конденсированной фазы. Установлено [107], что при температуре 2456 К после достижения равновесия между конденсированной и газовой фазой пар над оксидом иттрия состоял из YO , O и небольшого количества атомарного Y . Соотношение парциальных давлений молекулярных форм пара YO и Y над оксидом иттрия при указанной температуре составляло 26. Оксиды вольфрама в паре над Y_2O_3 , указывающие на взаимодействие образца с материалом камеры, наблюдались только на начальном этапе испарения и не идентифицировались после достижения равновесия конденсированная фаза-пар при температуре экспериментов. Для определения конгруэнтно испаряющегося состава образец оксида иттрия после изучения процессов испарения окислялся в кислороде при температуре 1473 К до достижения

постоянной массы. Полученный таким образом конгруэнтно испаряющийся состав оксида иттрия соответствовал формуле $Y_2O_{2.915 \pm 0.15}$. Однако авторы [107] отметили, что загрязнение образца вольфрамом, установленное методом химического анализа, могло привести к увеличению роста массы при окислении и, следовательно, занижению рассчитанного количества кислорода в конгруэнтно испаряющемся составе оксида иттрия. На основании теоретического рассмотрения полученных данных в качестве конгруэнтно испаряющегося состава была принята формула $Y_2O_{2.9565 \pm 0.0415}$. Изучение начального этапа испарения Y_2O_3 позволило показать инконгруэнтный характер начала испарения Y_2O_3 , причём парциальные давления кислорода на этом этапе уменьшались, а YO увеличивались. Время достижения стационарного этапа испарения зависело от температуры, а также от массы испаряемого образца.

Процессы испарения Y_2O_3 изучены в температурном интервале 2550-2800 К эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы [115]. Испарение Y_2O_3 выполнено из вольфрамовой камеры Кнудсена, покрытой иридием. Установлено, что Y_2O_3 переходит в газовую фазу в виде молекулярных форм YO , O и Y , причём при температуре 2600 К парциальное давление пара YO было в 120 раз больше парциального давления атомарного иттрия. Авторы [115] показали, что испарение Y_2O_3 протекает конгруэнтно и практически в одну стадию по реакции (10), и не наблюдали инконгруэнтную стадию испарения Y_2O_3 , которая была отмечена в работе Тревизана и Депо [107]. Причиной указанного расхождения в работе [115] названо использование эффузионной камеры, покрытой иридием, который создаёт нейтральные условия испарения и не приводит к восстановлению Y_2O_3 при высоких температурах в отличие от вольфрама. Конгруэнтно испаряющийся состав оксида иттрия рекомендовано [115] представлять в виде Y_2O_{3-x} , где $x < 0.004$, то есть с меньшим отклонением от стехиометрии, чем было получено в работе [113], выполненной из вольфрамовых камер.

Испарение Y_2O_3 было также проведено из камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама, в интервале температур 2123-2267 К [116] и 2257-2703 К [118]. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена идентифицированы YO и O в паре над Y_2O_3 , а также получены скорости испарения Y_2O_3 в виде указанных молекулярных форм при температурах 2123, 2223 и 2500 К [116]. Определены коэффициенты уравнения (2) в температурных интервалах 2123-2267 К и 2257-2703 К, приведённые в таблице 2.

Коэффициенты уравнения зависимости парциальных давлений YO в паре над Y_2O_3 от температуры получены в температурном интервале 2691-2940 К при испарении образца из

вольфрамовых эффузионных камер [117] и сопоставлены с результатами более ранних работ в таблице 2.

Таким образом, как следует из данных, приведённых в таблице 2 согласно работам [103,107,111,113–118], выявлены следующие общие особенности процессов испарения Y_2O_3 . Показано, что Y_2O_3 переходит в газовую фазу преимущественно в виде молекулярных форм пара YO и O в температурном интервале 2123-2940 К. Парциальные давления пара атомарного иттрия над Y_2O_3 были на 2-3 порядка меньше парциальных давлений YO, причём в работах [114,116–118] количество Y над Y_2O_3 было вне предела чувствительности использованного оборудования.

Следует отметить, что только в работе [116] температурная зависимость парциальных давлений YO корректно определена над одной полиморфной модификацией Y_2O_3 с кубической структурой. В результате расчёта температурной зависимости парциальных давлений YO над Y_2O_3 по данным из справочного издания под редакцией Глушко [109] также было получено уравнение температурной зависимости парциальных давлений YO над Y_2O_3 для кубической модификации. В работе [117] практически все экспериментальные точки были получены над расплавленным оксидом, хотя начало температурного интервала исследования соответствовало гексагональной модификации. Температурные интервалы, в которых были изучены зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара YO над Y_2O_3 в [103,111,113,114,118], соответствовали кубической и гексагональной модификации Y_2O_3 .

1.3.4 Оксид циркония(IV)

Процессы испарения ZrO_2 изучены классическим эффузионным методом Кнудсена и методом высокотемпературной масс-спектрометрии в серии исследований [115,117–123], результаты которых обобщены в монографии [108] и работе [124]. Установлено, что в температурном интервале 2200-2900 К ZrO_2 в основном переходит в газовую фазу с диссоциацией до ZrO и O, а также в виде недиссоциированных молекулярных форм пара согласно уравнениям (11) и (12).



В работе [119] испарение ZrO_2 изучено классическим эффузионным методом из танталовых камер Кнудсена в температурном интервале 2064-2282 К. Авторы [119] предположили, что ZrO_2 переходит в газовую фазу только в виде недиссоциированной молекулярной формы пара. Как утверждалось в [119], это предположение связано с тем, что в

случае диссоциации до ZrO и O скорости эффузии для системы $ZrO_2 + Zr$ были бы значительно выше, чем для индивидуального ZrO_2 , что противоречило бы экспериментально наблюдаемым величинам для указанных систем. С учётом предположения о протекании только реакции (12) при испарении ZrO_2 авторы [119] определили уравнение температурной зависимости парциальных давлений пара ZrO_2 над ZrO_2 , энергию диссоциации молекулярной формы пара ZrO_2 и энтальпию испарения исследованного образца.

Чапка с сотрудниками [120] исследовали процессы парообразования ZrO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении из эффузионных камер, изготовленных из тантала, ThO_2 и ZrO_2 . Масс-спектрометрический анализ состава газовой фазы над ZrO_2 позволил показать [120], что ZrO , ZrO_2 и O были основными молекулярными формами пара над исследованным оксидом при испарении как из танталовой эффузионной ячейки, так и из камеры Кнудсена из ZrO_2 . Отмечено, что в танталовой эффузионной камере создаются восстановительные условия испарения, приводящие к увеличению соотношения парциальных давлений пара ZrO к ZrO_2 по сравнению со случаем использования камеры Кнудсена из ZrO_2 . Это, по утверждению авторов [120], стало причиной ошибки, допущенной в работе [119], где наблюдалась эффузия $ZrO(g)$ и $TaO(g)$ из танталовой камеры Кнудсена, что привело к приблизительно одинаковым скоростям испарения ZrO_2 и системы $ZrO_2 + Zr$. В работе [120] были определены парциальные давления молекулярных форм пара ZrO и ZrO_2 над ZrO_2 , испаряемым из эффузионных камер, изготовленных из ThO_2 и ZrO_2 ; энтальпия испарения ZrO_2 в виде молекулярной формы пара ZrO_2 ; а также энергия диссоциации газообразного ZrO . Полученные данные позволили получить температурную зависимость парциальных давлений пара ZrO_2 над ZrO_2 , приведённую в таблице 3.

Наката с сотрудниками [121] исследовали процессы испарения и термодинамические свойства индивидуального ZrO_2 масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Испарение выполнено из вольфрамовой эффузионной камеры в интервале температур 2410-2830 К. После анализа масс-спектра пара над ZrO_2 , полученного при температуре 2600 К и энергии ионизации 50 эВ, авторы пришли к выводу, что пар над исследованным образцом состоял из ZrO , ZrO_2 , Zr и O , причём содержание ZrO и O в паре было более 80 %, ZrO_2 – 17 %, а атомарного Zr не превышало 2 %. С использованием данного соотношения и эффузионных данных, полученных при нагревании ZrO_2 в температурном интервале 2410-2830 К, получены температурные зависимости парциальных давлений пара ZrO и ZrO_2 над ZrO_2 .

Белов и Семёнов [122] исследовали испарение индивидуального ZrO_2 , уделив особое внимание учёту инконгруэнтной стадии испарения указанного оксида при расчёте термодинамических свойств на основе данных, полученных методом высокотемпературной

масс-спектрометрии. Отмечено, что на начальном этапе испарения оксида циркония в условиях вакуума ($\sim 10^{-4}$ Па) конденсированная фаза становится дефицитной по кислороду ZrO_{2-x} по сравнению со стехиометрической формулой, при этом x до температуры 2820 К не превышает 0.04. С использованием определённых значений парциальных давлений пара ZrO , O и ZrO_2 над ZrO_{2-x} при температуре 2773 К и необходимых литературных данных о термодинамических свойствах авторы [122] рассчитали энтальпии образования и энергии диссоциации газообразных ZrO и ZrO_2 для случаев испарения стехиометрического и конгруэнтно испаряющегося (субстехиометрического) состава оксида циркония. При этом в расчётах было принято традиционное предположение об отождествлении термодинамических свойств ZrO_2 и ZrO_{2-x} в конденсированной фазе. Показано, что рассчитанные таким образом энтальпии образования газообразных ZrO и ZrO_2 для стехиометрического и субстехиометрического состава оксида циркония соответствуют друг другу в пределах 21 кДж/моль и 8 кДж/моль соответственно.

Таблица 3 – Коэффициенты A и B в уравнении (2) температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара ZrO_2 над ZrO_2 , энтальпия реакции (12), определённая в изученном температурном интервале (ΔH_T^o) и пересчитанная к температуре 0 К с использованием данных [109] (ΔH_0^o , $D^o_0(ZrO_2)$) – энергия диссоциации ZrO_2 при температуре 0 К

T , К	Материал камеры	A	B	ΔH_T^o , кДж/моль	ΔH_0^o , кДж/моль	$D^o_0(ZrO_2)$, кДж/моль	Литература
2064-2282	Ta	29310±1840	12.9±0.8	-	643±4	1530±20	[119]
2245-2504	ThO ₂	37070±870	13.5±0.5	710±20	760±20	1400±20	[120]
2200-2450	ZrO ₂	37560±920	13.7±0.3	720±20	770±20		
2410-2830	W	39730	14.19	760	814	1440±20	[121]
2470-2870	W	37290±730	13.1±0.3	714±14	781±14	1406±15	[122]
2353-2451	W	19100±4500	6.1±1.9	370±90	410±90	1420±20	[123]
2600-2900	W, покрытый Ir	-	-	700±20 (2650 К)	770±20	1420±20	[115]
2445-2890	W	37777±990	13.68±0.11	720±20	790±19	1400±20	[118]
2300-2500	-	38210±780	13.8±0.3	731±15	780±15	1406±16	[109]

При измерении температурных зависимостей парциальных давлений пара ZrO и ZrO_2 над оксидом циркония, испаряемым из вольфрамовой эффузионной камеры, показано, что интенсивности ионных токов ZrO_2^+ в масс-спектрах пара над ZrO_{2-x} практически не зависели от состава конденсированной фазы и характеризовались быстрым выходом на равновесные значения после изменения температуры. Интенсивности ионных токов ZrO^+ в масс-спектрах

пара над ZrO_{2-x} , напротив, долго достигали равновесных значений после каждого изменения температуры, характеризовались низкой воспроизводимостью, существенными различиями температурных зависимостей, полученных при нагревании и охлаждении, а также зависимостью от массы навески. Авторы [122] связали это с бивариантностью равновесия оксида циркония с насыщенным паром и чувствительностью парциальных давлений молекулярной формы ZrO к изменению состава конденсированной фазы ZrO_{2-x} . В работе [122] получены температурные зависимости парциальных давлений пара ZrO и ZrO_2 над оксидом циркония в температурном интервале 2470-2870 К. Отмечено [122], что зависимость парциальных давлений молекулярной формы пара ZrO не следует использовать для термодинамических расчётов. Коэффициенты уравнения (2) для ZrO_2 приведены в таблице 3.

Казенас с сотрудниками [123] изучал процессы испарения индивидуального ZrO_2 методом высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых камер. При температурах выше 2270 К наблюдался переход ZrO_2 в газовую фазу согласно уравнениям (11) и (12). В масс-спектре пара над ZrO_2 также идентифицированы ионы Zr^+ , которые исчезали при энергии ионизации, меньшей 15 эВ. Парциальные давления ZrO и ZrO_2 над ZrO_2 определены методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве внутреннего стандарта давления. При температуре 2400 К парциальные давления ZrO , O и ZrO_2 составляли 48 %, 19 % и 33 % от общего давления газовой фазы над ZrO_2 . На основе значений парциальных давлений молекулярной формы пара ZrO_2 над ZrO_2 , приведённых в [123], получены коэффициенты уравнения (2) температурном интервале 2353-2451 К, таблица 3. Определены энтальпии испарения ZrO_2 в виде молекулярной формы пара ZrO_2 и в виде молекулярных форм пара ZrO и O , а также энергия диссоциации ZrO , приведённая в таблице 3. Энтальпия испарения ZrO_2 в виде молекулярной формы пара ZrO_2 при температуре 0 К составила (768 ± 13) кДж/моль при использовании для расчётов литературных величин приведённых энергий Гиббса газообразного и конденсированного ZrO_2 и (410 ± 90) кДж/моль на основе углового коэффициента температурной зависимости парциальных давлений пара ZrO_2 над ZrO_2 , приведённого в таблице 3.

Процессы испарения ZrO_2 из вольфрамовой камеры Кнудсена, покрытой иридием, изучены в температурном интервале 2600-2900 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [115]. В масс-спектре пара над ZrO_2 при температуре 2700 К идентифицированы ионы (в порядке уменьшения интенсивностей) ZrO^+ , ZrO_2^+ , Zr^+ , Ir^+ , W^+ , WO_2^+ и WO_3^+ . В результате анализа кривых эффективности ионизации показано, что Zr^+ в масс-спектре пара над ZrO_2 в основном является осколочным ионом. Сделан вывод, что ZrO_2 переходит в газовую фазу в виде молекулярных форм ZrO , O и ZrO_2 , причём испарение

протекает в две стадии. Первая стадия соответствует инконгруэнтному испарению, для которого характерно увеличение интенсивностей ионных токов Zr^+ и ZrO^+ и уменьшение интенсивности ионного тока ZrO_2^+ в масс-спектре пара над ZrO_2 с течением времени. На второй стадии интенсивности ионных токов в масс-спектре пара над ZrO_2 не изменяются при постоянной температуре до полного испарения образца. Авторы [115] сделали вывод, что на первой стадии испарения образуется конгруэнтно испаряющийся состав ZrO_{2-x} с дефицитом по кислороду, а на второй стадии ZrO_{2-x} переходит в газовую фазу конгруэнтно с образованием в паре ZrO , O и ZrO_2 . Отмечено, что при каждом повышении температуры ZrO_{2-x} проходит стадию инконгруэнтного испарения до достижения нового конгруэнтно испаряющегося состава. Методом высокотемпературного окисления остатков ZrO_2 после испарения определено, что при температуре 2700 К конгруэнтно испаряющийся состав оксида циркония соответствует формуле $ZrO_{1.98}$. На основе изучения температурных зависимостей констант равновесия реакций (11) и (12) получены энтальпии сублимации ZrO и ZrO_2 из ZrO_2 . Как и в работе [122], авторы [115] наблюдали, что парциальное давление молекулярной формы пара ZrO_2 незначительно зависит от изменения состава конденсированной фазы от ZrO_2 до ZrO_{2-x} , тогда как парциальное давление пара ZrO увеличилось в пять раз при достижении конгруэнтно испаряющегося состава при температуре 2700 К.

Испарение ZrO_2 исследовано методом высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых эффузионных камер в работе [117] в температурном интервале 2522-2954 К и в работе [118] в температурном интервале 2445-2890 К. Подтверждено, что ZrO_2 переходит в газовую фазу согласно соотношениям (11) и (12). В работе [117] определена температурная зависимость парциальных давлений пара ZrO над ZrO_2 , а в исследовании [118] ZrO и ZrO_2 над ZrO_2 , коэффициенты которой сопоставлены с данными, полученными ранее в литературе, в таблице 3.

Как следует из данных, приведённых в таблице 3, результаты работ [115,118,120,122] по определению коэффициентов температурной зависимости парциальных давлений пара ZrO_2 над ZrO_2 , а также энергии диссоциации молекулярной формы пара ZrO_2 соответствуют друг другу в пределах экспериментальных погрешностей определения. При этом в работах [115,118,121,122] экспериментальные данные о процессах испарения ZrO_2 получены в температурном интервале, соответствующем существованию тетрагональной и кубической фазы, и объединены без учёта указанных полиморфных модификаций. В исследованиях [119,120,123] температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара корректно определены только над тетрагональной модификацией ZrO_2 , однако полученные в [119,120,123] результаты противоречат друг другу. По этой причине в таблице 3 приведены также термодинамические

данные о процессах испарения тетрагонального ZrO_2 согласно справочному изданию под редакцией В. П. Глушко [109], которые не противоречат в пределах погрешностей определения результатам работ [115,118,120,122].

1.3.5 Оксид гафния(IV)

Испарение индивидуального HfO_2 было изучено методом высокотемпературной масс-спектрометрии в исследованиях [115,117,123,125–127].

Паниш и Рейф [125] изучали испарение HfO_2 из вольфрамовых и иридиевых эффузионных камер классическим методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы. Для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над HfO_2 образец оксида смешивался с известным количеством радиоактивного $Hf^{181}O_2$. Это позволяло найти количество гафния, эффундировавшего из камеры Кнудсена и осадившегося на охлаждаемой жидким азотом подложке, по измерению его радиоактивности. Одно значение парциального давления HfO над HfO_2 получено с использованием масс-спектрометрического метода сравнения ионных токов с использованием материала иридиевой камеры в качестве внутреннего стандарта давления.

В масс-спектре пара над HfO_2 , полученном при энергии ионизации 50 эВ в температурном интервале 2246-2600 К, идентифицированы ионы HfO^+ и Hf^+ [125]. При испарении HfO_2 из иридиевой камеры в масс-спектре пара также идентифицированы ионы Ir^+ , но при использовании вольфрамовых камер ионы, соответствующие оксидам вольфрама, не наблюдались. Авторы [125] не проводили определение молекулярных предшественников указанных ионов, однако на основе постоянства соотношения интенсивностей ионных токов HfO^+ и Hf^+ (4:1) в температурном интервале 2246-2600 К сделан вывод, что Hf^+ – это осколочный ион, возникший при ионизации HfO электронами. Отмечено, что переход HfO_2 в газовую фазу характеризовался инконгруэнтной и конгруэнтной стадиями:



где HfO_{2-x} – конгруэнтно испаряющийся состав HfO_2 . Величина x оценена при высокотемпературном окислении остатков образца после испарения двух третей HfO_2 при температуре 2600 К и составляла не более 0.01.

На основе приведённых в [125] значений парциальных давлений HfO над HfO_2 в температурном интервале 2246-2600 К найдены коэффициенты уравнения (2) температурной зависимости парциальных давлений пара HfO над HfO_2 , приведённые в таблице 4. Получены

также энтальпия реакции (14) и энергия диссоциации HfO при температурах 298 К и 0 К соответственно. Энтальпия реакции (14) при температуре 298 К составила (1390 ± 110) кДж/моль при расчёте на основе углового коэффициента температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO₂ и (1460 ± 10) кДж/моль при расчёте с использованием приведённых энергий Гиббса веществ, участвующих в реакции (14).

Таблица 4 – Коэффициенты A и B в уравнении (2) температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO₂, энтальпия реакции (14), определённая в изученном температурном интервале (ΔH_T°) и пересчитанная к температуре 0 К с использованием данных [109] (ΔH_0°), $D^\circ_0(\text{HfO})$ – энергия диссоциации HfO при температуре 0 К

$T, \text{ К}$	Материал камеры	A	B	ΔH_T° , кДж/моль	ΔH_0° , кДж/моль	$D^\circ_0(\text{HfO})$, кДж/моль	Литература
2246-2600	Ir	34790 ± 2850	12.2 ± 1.2	1330 ± 110	1380 ± 110	760 ± 30	[125]
2380-2440	W	15230 ± 4750	4.5 ± 2.0	600 ± 200	600 ± 200	810 ± 30	[123]
2650-2950	W, покрытый Ir	-	-	1360 ± 30 (2700 К)	1410 ± 30	810 ± 30	[115]
2718-3040	W	20338 ± 920	6.5 ± 0.4	780 ± 40	860 ± 40	1370 ± 40	[117]
2550-2863	W	37922 ± 773	14.1 ± 0.1	1450 ± 30	1520 ± 30	710 ± 30	[127]
2550-2750	-	35914 ± 423	12.6 ± 0.2	1380 ± 20	1430 ± 20	795 ± 15	[109]

Испарение HfO₂ изучено Казенасом с сотрудниками [123] в температурном интервале 2380-2440 К масс-спектрометрическим эффузионным методом из вольфрамовых камер Кнудсена. В масс-спектре пара над HfO₂ были идентифицированы ионы HfO⁺ и Hf⁺. Ион Hf⁺ признан осколочным в связи с исчезновением из масс-спектра при снижении энергии ионизации до 20 эВ. Парциальные давления HfO над HfO₂ были найдены методом сравнения ионных токов с использованием серебра в качестве внутреннего стандарта давления. На основе значений парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO₂, приведённых в [123], получены коэффициенты уравнения (2) температурном интервале 2380-2440 К, таблица 4. Определены энтальпии испарения HfO₂ в виде молекулярных форм пара HfO и O, а также энергия диссоциации HfO, приведённая в таблице 4. Энтальпия испарения HfO₂ в виде молекулярных форм пара HfO и O при температуре 0 К составила (1420 ± 20) кДж/моль при использовании для расчётов значений парциальных давлений пара HfO и литературных величин приведённых энергий Гиббса веществ, участвующих в реакции (14), и (600 ± 200) кДж/моль на основе углового коэффициента температурной зависимости парциальных давлений пара HfO и O над HfO₂, приведённого в таблице 3. Следует отметить, что экспериментальные данные [123] о температурной зависимости парциальных пара HfO над

HfO_2 характеризовались повышенным разбросом, что проявилось в погрешностях коэффициентов уравнения 2, поэтому предпочтительным является значение энтальпии реакции (14) полученное с использованием литературных величин приведённых энергий Гиббса участников реакции.

Процессы испарения HfO_2 изучены в температурном интервале 2650-2950 К эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом состава газовой фазы [115]. Для испарения HfO_2 использована вольфрамовая камера Кнудсена, покрытая иридием. В масс-спектре пара над HfO_2 при температуре 2700 К идентифицированы ионы (в порядке уменьшения интенсивностей) HfO^+ , Hf^+ , Ir^+ , HfO_2^+ , W^+ , WO_2^+ и WO_3^+ . В результате анализа кривых эффективности ионизации установлено, что HfO_2 переходит в газовую фазу в виде молекулярных форм HfO , O и HfO_2 . Показано, что парциальные давления пара HfO_2 были более чем на два порядка ниже парциальных давлений HfO над HfO_2 при температуре 2685 К. Авторы [115] показали, что испарение HfO_2 протекает конгруэнтно и практически в одну стадию по реакции (14), где x близок меньше 0.01. В работе [115] определена энтальпия испарения HfO_2 в виде HfO и O , составившая при температуре 2700 К (1360 ± 30) кДж/моль на основе углового коэффициента температурной зависимости парциальных давлений пара HfO над HfO_2 и (1330 ± 30) кДж/моль с использованием значения парциального давления пара HfO при 2700 К и приведённых энергий Гиббса участников реакции (14).

Испарение HfO_2 исследовано масс-спектрометрическим методом с лазерным нагревом, ионизацией молекулярных форм пара электронами и квадрупольным масс-анализатором [126]. В масс-спектре пара при температуре 4900 К идентифицированы ионы HfO^+ , Hf^+ , HfO_2^+ , O^+ и O_2^+ . Определение молекулярных предшественников ионов не проводилось. Парциальные давления молекулярных форм пара над HfO_2 получены на основе измеренных интенсивностей ионных токов и результатов калибровки масс-спектрометра с использованием смеси идеальных газов. Наибольшее парциальное давление получено для молекулярной формы пара HfO (~ 20300 Па), меньшие давления для молекулярных форм Hf (~ 5070 Па) и HfO_2 (~ 910 Па). Авторы [126] отметили замечательное соответствие с экстраполированными данными о парциальных давлениях HfO над HfO_2 из работы Паниша и Рейфа [125].

Испарение HfO_2 исследовано методом высокотемпературной масс-спектрометрии из вольфрамовых эффузионных камер в работе [117] в температурном интервале 2718-3040 К и в работе [127] в температурном интервале 2550-2863 К. Подтверждено, что HfO_2 переходит в газовую фазу в виде молекулярных форм пара HfO и O . Коэффициенты температурных зависимостей парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO_2 согласно работам [117] и [127] сопоставлены с данными, полученными ранее в литературе, в таблице 4.

Следовательно, результаты изучения состава пара над HfO_2 в работах [115,117,123,125,127] не противоречат друг другу. Показано, что HfO_2 в широком температурном интервале 2246-3040 К переходит в газовую фазу с диссоциацией до HfO и O . Данные о температурной зависимости парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO_2 в работах [115,117,123,125,127] характеризуются значительными противоречиями, в особенности в случае работ [117,123]. Необходимо отметить, что величины парциальных давлений молекулярной формы пара HfO над HfO_2 , найденные в работе [123] для вывода уравнения (2), соответствовали узкому температурному интервалу 2381-2439 К. Кроме того, полученные величины демонстрировали значительный разброс от аппроксимирующей прямой, что выражается в больших погрешностях коэффициентов уравнения (2), приведённых в таблице 4. В работе [117] температурная зависимость парциальных давлений HfO над HfO_2 соответствовала как кубической модификации HfO_2 , так и расплаву оксида. Эти обстоятельства могут быть одними из причин несоответствия угловых коэффициентов температурных зависимостей, определённых в исследованиях [117,123], с другими литературными данными, представленными в таблице 4. Следует принять во внимание, что в работах [115,127] данные об испарении HfO_2 также были определены над двумя модификациями HfO_2 , поскольку температурный интервал указанных исследований включал температуру фазового перехода тетрагональный-кубический HfO_2 . На основании проведённого рассмотрения можно заключить, что только в работе Паниша и Рейфа [125] полученные результаты строго отвечали тетрагональной модификации HfO_2 . В связи с этим в таблице 4 также приведены термодинамические свойства испарения тетрагональной модификации HfO_2 в температурном интервале 2550-2750 К, рассчитанные на основе справочного издания под редакцией В. П. Глушко [109]. Наблюдается соответствие рассчитанных данных в пределах погрешностей определяемых величин с результатами работ [115,125].

1.4 Термодинамические свойства и процессы испарения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

Информация об изучении термодинамических свойств четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, при высоких температурах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в литературе не найдена. Имеются эпизодические сведения о термодинамических данных в соответствующих бинарных системах, полученных при температурах ниже 2000 К методами калориметрии растворения, калориметрии сброса, адиабатической калориметрии,

дифференциальной сканирующей калориметрии, сжигания в адиабатическом калориметре, терморентгенографии, лазерной вспышки и дилатометрии. Рассмотрим эти результаты более подробно.

Термодинамические данные в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в основном получены для индивидуального соединения – гафната лантана. Энтальпия образования $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора из оксидов и из простых веществ определена в [128,129] методом высокотемпературной калориметрии растворения путём сброса. Получена также зависимость величины параметра элементарной ячейки в пирохлорной структуре гафната лантана от соотношения количества La к количеству Hf в области гомогенности твёрдого раствора со структурой пирохлора [129].

Теплоёмкости, а также изменения энтальпии при изменении температуры $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ были найдены в ряде работ [130–133] в широком температурном интервале 0-1733 К. В работе [130] изменения энтальпии $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при изменении температуры измерены методом калориметрии сброса в температурном интервале 988-1733 К, что позволило определить теплоёмкости, абсолютную энтропию и приведённую энергию Гиббса указанного соединения при температурах 300-1800 К.

Теплоёмкости $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ изучены методом адиабатической калориметрии в температурном интервале 57-302 К в работе [131]. Показано, что экспериментальные данные о теплоёмкостях рассматриваемого соединения в указанном температурном интервале соответствовали результатам расчёта по методу Неймана-Коппа в пределах отклонения, не превышавшего 3.8 %. Отмечено [131], что теплоёмкости $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ изменяются при изменении температуры монотонно и без аномалий. Полученные данные [131] позволили впервые определить энтропию, приведённую энергию Гиббса и изменение энтальпии $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при изменении температуры в интервале 10-300 К.

Впоследствии низкотемпературная теплоёмкость $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ была измерена в работе [133] методом адиабатической калориметрии при температурах 15-346 К. При сопоставлении с результатами [131] авторы [133] отметили завышение ранее полученных данных [131] в интервале 250-300 К и занижение при температурах ниже 75 К. На основе экспериментальных величин определены [133] температурные зависимости энтропии, изменения энтальпии $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при изменении температуры, а также приведённых энергий Гиббса в интервале температур 0-346 К.

Минчэн Сунь и другие [134] на основе теории функционала плотности рассчитали механические и термические свойства гафнатов лантаноидов со структурой пирохлора, включая $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Получены значения постоянных упругости, объёмного модуля упругости,

модуля сдвига, коэффициента Пуассона, модуля Юнга, а также температурная зависимость коэффициента теплопроводности. Показано, что $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ характеризуется наименьшими модулями упругости, сдвига и Юнга и наименьшей теплопроводностью среди изученных соединений. Сделан вывод [134], что все исследованные гафнаты лантаноидов являются перспективными материалами для термобарьерных покрытий с меньшими значениями коэффициента теплопроводности по сравнению с традиционно используемым YSZ. Результаты работы [134] соответствовали данным, полученным ранее [135] методом лазерной вспышки в температурном интервале 600-1300 К, о коэффициентах теплопроводности и температуропроводности пирогафнатов лантана, европия и гадолиния. Коэффициенты теплопроводности из [135] характеризовались меньшей зависимостью от температуры, чем получено в работе [134]. Однако минимальное значение коэффициента теплопроводности $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, достигаемое при высоких температурах, по данным обеих работ [134] и [135] составило около 1 Вт/(м×К), причём это значение было наименьшим среди исследованных образцов гафнатов лантаноидов.

Термодинамические свойства системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ранее не изучались. На основе оптимизированных значений термодинамических свойств индивидуальных оксидов самария и иттрия, а также в предположении о возможности описания всех фаз в рассматриваемой системе в рамках модели регулярных растворов была проведена оптимизация фазовой диаграммы системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при сопоставлении с экспериментальными данными о фазовых равновесиях [34]. В результате оптимизации было получено исчерпывающее термодинамическое описание однофазных и двухфазных областей в рассматриваемой системе, включая энергии Гиббса образования из оксидов и избыточные энергии Гиббса. Показано [34], что все твёрдые растворы на основе полиморфных модификаций Sm_2O_3 и Y_2O_3 характеризовались положительными отклонениями от идеального поведения.

Термодинамические свойства системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ изучены при высоких температурах до 2000 К в работах [59,136–141].

Энтальпия образования гафната самария со структурой пироклора из оксидов определена методом сжигания смеси гафния и оксида самария в адиабатическом калориметре [136]. Продукт реакции идентифицировали методами химического и рентгеновского фазового анализа. Показано, что в результате сжигания указанных веществ получен гафнат самария со структурой пироклора. С использованием литературных данных об энтальпиях образования оксидов самария и гафния, а также полученной экспериментально величины энтальпии образования $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ из оксидов при температуре 298 К было рассчитано значение энтальпии образования $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ из простых веществ.

Методом калориметрии растворения в расплаве путём сброса получены величины энтальпий образования твёрдых растворов со структурой флюорита в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ из оксидов при температуре 298 К [138,139]. Исследованы четыре образца со следующими мольными долями Sm_2O_3 : 0.18, 0.20, 0.25 и 0.45. Полученные энтальпии образования твёрдых растворов из оксидов описаны уравнением квадратичной концентрационной зависимости относительно содержания Sm_2O_3 , аналогичной по форме модели регулярных растворов. Установлено, что процесс образования твёрдых растворов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ является экзотермическим. Параметр концентрационной зависимости энтальпий образования указанных твёрдых растворов из оксидов составил минус (269 ± 44) кДж/моль. Авторы отметили [138,139], что сильноотрицательное значение параметра концентрационной зависимости энтальпий образования из оксидов свидетельствует о сильных взаимодействиях компонентов в твёрдых растворах со структурой флюорита в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, которые сопровождаются упорядочением структуры (катионов и кислородных вакансий) с образованием ближнего порядка. Это приводит к несоответствию структуры изученных твёрдых растворов модели регулярных растворов, несмотря на использование для описания концентрационной зависимости энтальпий образования из оксидов уравнения, которое формально соответствует указанной модели. При сопоставлении с данными [136] установлено соответствие энтальпий образования из оксидов твёрдых растворов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурами пирохлора и флюорита в пределах 0.2 кДж/моль, несмотря на существование в структуре пирохлора дальнего порядка в расположении катионов и кислородных вакансий [138]. Для образца состава $\text{Sm}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ методом дифференциальной сканирующей калориметрии определены также температура и энтальпия «кристаллизации» аморфной фазы, то есть характеристики превращения аморфного $\text{Sm}_{0.4}\text{Hf}_{0.6}\text{O}_{1.8}$ в кристаллическую фазу со структурой флюорита.

В работе [140] методом калориметрии сброса определены изменения энтальпии $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой флюорита при изменении температуры в температурном интервале 730-1672 К. На основе найденной температурной зависимости изменения энтальпии $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ с привлечением литературных данных о теплоёмкости и абсолютной энтропии $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ при температуре 298 К, оцененной методом Неймана-Коппа, получены значения теплоёмкостей, энтропии и приведённой энергии Гиббса гафната самария при температурах 298-1700 К [140]. Теплоёмкости $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора изучены в температурном интервале 320-1300 К методом дифференциальной сканирующей калориметрии [141]. Полученные данные соответствовали величинам теплоёмкостей $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, определённым в [140], в пределах 1 %, несмотря на то, что в рассматриваемых работах исследованы [140] и [141] различные фазы гафната самария со структурами флюорита и пирохлора соответственно.

Методом терморентгенографии определены температурные зависимости параметра кристаллической пироклорной структуры $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, а также коэффициента линейного термического расширения (КЛТР) указанного соединения в температурном интервале 298-1500 К [137] и 298-1273 К [141]. В исследовании [137] показано увеличение параметра пироклорной структуры, но уменьшение относительного КЛТР при увеличении температуры. Авторы [141], напротив, наблюдали постоянство относительного КЛТР в температурном интервале 298-1273 К. Однако отмечено [141] соответствие средних величин относительного КЛТР $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, полученных в указанных работах в изученных интервалах температур, в пределах 10 %. В исследовании [59] коэффициенты линейного теплового расширения и температуропроводности $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пироклора определены методами дилатометрии и лазерной вспышки соответственно в температурном интервале 373-1373 К. Показано [59], что $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ характеризуется наименьшей температуропроводностью среди изученных образцов, включая YSZ и цирконат самария со структурой пироклора. Характер температурной зависимости КЛТР $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в температурном интервале 373-1373 К значительно отличался от результатов работ [137,141]. Согласно [59] КЛТР $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ сначала увеличивается при увеличении температуры от 473 К до 673 К, а затем сохраняет приблизительно постоянное значение в температурном интервале 673-1373 К, составившее $(14.9 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, что в 1.4 раза выше, чем величина, найденная в [141]. Одними из причин для указанного расхождения могут быть использование в рассматриваемых работах различных методов для определения КЛТР (терморентгенографии и дилатометрии), а также синтез образцов различными методами.

Таким образом, в заключение проведённого в настоящем разделе обзора имеющихся результатов исследований о процессах испарения и термодинамических свойствах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ можно сделать следующие выводы.

1. Процессы испарения индивидуальных оксидов были изучены неоднократно, однако в связи с противоречиями в известных данных целесообразно провести новое исследование термодинамических характеристик испарения La_2O_3 .

2. Несмотря на существование немногочисленных работ, посвящённых исследованию энтальпий образования из оксидов, теплоёмкостей, энтропий, приведённых энергий Гиббса, а также коэффициентов теплопроводности, температуропроводности и линейного термического расширения в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, ранее термодинамические свойства и процессы испарения указанных систем масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена не изучались.

3. Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая

системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, в литературе не найдена. Следует отметить, что ранее изучение термодинамических свойств четырёхкомпонентных керамических систем при высоких температурах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена никогда не проводилось, что подчёркивает новизну и актуальность настоящей работы.

4. Увеличение количества компонентов в рассматриваемых системах приводит к значительному усложнению экспериментального изучения фазовых равновесий и термодинамических свойств, что проявляется в заметном уменьшении количества опубликованных исследований при движении от бинарных к четырёхкомпонентным системам. Следовательно, очевидна целесообразность рассмотрения возможностей использования методов расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о соответствующих бинарных системах.

Следовательно, проиллюстрированное выше отсутствие данных о термодинамических свойствах и процессах испарения в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ позволило однозначно сформулировать следующие цель и задачи настоящей работы.

Цель настоящего исследования состояла в определении термодинамических свойств и процессов испарения образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Для реализации данной цели работы поставлены следующие **задачи**:

- идентификация состава пара над образцами керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (включая трёхкомпонентные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также бинарные $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ системы);
- определение парциальных давлений молекулярных форм пара и скоростей испарения образцов в рассматриваемых системах при высоких температурах;
- определение термодинамических свойств в рассматриваемых системах, в частности активностей компонентов, энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса;
- расчёт термодинамических свойств в рассматриваемых многокомпонентных системах полуэмпирическими методами Колера [21], Тупа [22], Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [24,25] по данным об избыточных энергиях Гиббса в соответствующих бинарных системах.

2 Экспериментальная часть

2.1 Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена

Экспериментальная часть настоящей работы выполнена масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, одним из направлений в рамках подхода высокотемпературной масс-спектрометрии. Основные сведения об указанном методе и методические особенности его применения представлены в многочисленных отечественных и зарубежных монографиях [28,29,142–144], а также обзорных статьях [4,30,145,146].

Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена является уникальным подходом для анализа состава пара над изучаемой системой и определения термодинамических свойств как компонентов в конденсированной фазе, так и молекулярных форм в паре. Достоинства рассматриваемого метода обусловлены сочетанием возможностей двух независимых экспериментальных подходов: классического эффузионного метода Кнудсена, предназначенного для определения общего давления пара над труднолетучими веществами, и метода масс-спектрометрии, применяемого для качественного и количественного анализа состава газовой фазы. Объединение двух указанных подходов позволило исправить один из основных недостатков классического эффузионного метода Кнудсена – необходимость постулирования состава газовой фазы для обработки экспериментальных данных о скорости эффузии пара из камеры Кнудсена с целью определения общего давления пара над исследуемым образцом. Благодаря привлечению масс-спектрометрического анализа состава газовой фазы над изучаемой системой появляется возможность не только идентификации молекулярных форм пара, но и определения их парциальных давлений, а при рассмотрении равновесий конденсированная фаза-пар также и термодинамических свойств компонентов в конденсированной фазе [142,145].

Схема высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента включает четыре основных элемента, объединённых движением по ним молекулярного или ионного пучка: эффузионную камеру Кнудсена (система ввода образца в масс-спектрометр), в которой происходит испарение исследуемого образца; источник ионов, где происходит ионизация эффузивировавших из камеры Кнудсена молекулярных форм пара; масс-анализатор, в котором осуществляется разделение ионов по величине соотношения массы к заряду, и детектор, используемый для измерения интенсивностей ионных токов [28,142,145].

Эффузионная камера Кнудсена представляет собой замкнутую полость с отверстием для истечения пара, внутри которой располагается образец во время испарения. По этой причине

при проведении исследования масс-спектрометрическим эффузионным методом особую важность для получаемых результатов имеют геометрические параметры камеры Кнудсена, а также материал, из которого она изготовлена, вследствие возможности взаимодействия с образцом при высоких температурах. При использовании камеры Кнудсена, как правило, принимается предположение о том, что парциальные давления молекулярных форм пара в камере соответствуют равновесным значениям, то есть в камере Кнудсена не происходит отклонения от состояния равновесия конденсированная фаза-пар из-за наличия эффузионного отверстия, через которое пар покидает камеру. В рассматриваемых условиях испарения образца в камере Кнудсена эффузионным потоком можно пренебречь, если количество молекул, удалённых из системы в единицу времени, мало по сравнению с количеством молекул, поступающих в газовую фазу в результате процессов, происходящих при нагревании образца. При этом скорость достижения равновесия между конденсированной фазой и паром должна быть значительно выше скорости эффузии [30]. Показано, что эти условия выполняются при определённом соотношении площади эффузионного отверстия камеры Кнудсена к площади испарения образца, меньшем 1:100 [28,142,145].

Следует подчеркнуть, что для корректного определения давления пара в эффузионной камере Кнудсена необходимо достичь соответствия состава молекулярного пучка, эффундирующего из камеры, и молекул пара, соударяющихся с участком внутренней стенки камеры Кнудсена той же площади, что и у эффузионного отверстия. Отклонение состава молекулярного пучка возможно из-за формирования обратного потока в камеру вследствие соударений молекул пучка друг с другом и со стенкой эффузионного отверстия. Для предотвращения этих процессов требуется обеспечить режим молекулярного истечения молекулярных форм пара из камеры Кнудсена: длина свободного пробега молекул пара в эффузионной камере должна превышать величину диаметра эффузионного отверстия и толщина стенки эффузионного канала должна быть пренебрежимо малой для исключения столкновений с нею покидающих камеру молекул [30,142]. Условие, накладываемое на длину свободного пробега молекул в камере Кнудсена, ограничивает максимальное общее давление пара в ячейке величиной 10 Па для диаметра эффузионного отверстия, равного 0.5 мм, поскольку с увеличением общего давления пара в камере Кнудсена длина свободного пробега молекул уменьшается [28]. В связи с тем, что на практике невозможно получить бесконечно малую длину эффузионного канала и, следовательно, предотвратить столкновения покидающих камеру молекул со стенкой эффузионного отверстия, при вычислении парциальных давлений молекулярных форм пара в камере Кнудсена вводят поправку на конечную длину эффузионного канала, которая получила название коэффициента Клаузинга [28,142].

Покидая эффузионную камеру Кнудсена, молекулярный пучок попадает в ионный источник – второй узел на схеме высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента. В ионном источнике протекает ионизация поступивших молекулярных форм пара с образованием как положительных, так и отрицательных ионов. На практике для получения и анализа масс-спектров пара над исследуемыми образцами в подавляющем большинстве случаев, включая настоящую работу, используют положительные ионы. Для ионизации газообразных молекул в методе высокотемпературной масс-спектрометрии применяются методы электронной ионизации, фотоионизации, химической ионизации и полевой ионизации [28,142]. В настоящей работе для получения масс-спектров пара над изученными образцами использован метод электронной ионизации молекулярных форм пара при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ.

Ионизация молекулярных форм пара электронами в ионном источнике может приводить к образованию ионов двух типов: молекулярных ионов AB^+ , являющихся продуктами прямой ионизации формы пара AB , то есть имеющих ту же молекулярную массу, что и молекула до ионизации:



и осколочных ионов A^+ , образованных при диссоциативной ионизации формы пара с большей молекулярной массой:



Для определения молекулярного предшественника иона i^+ в масс-спектре пара над образцом выполняется измерение интенсивности ионного тока i^+ как функции энергии ионизирующих электронов с целью получения величины энергии появления иона $E_a(i^+)$, то есть минимальной энергии, начиная с которой ион i^+ появляется в масс-спектре пара над образцом. В дальнейшем проводится сопоставление значения $E_a(i^+)$ с величиной энергии ионизации $E_i(i)$ молекулярной формы пара i , найденной методами оптической спектроскопии, фотоэлектронной спектроскопии или квантовой механики [30].

Для рассматриваемого в уравнениях (15) и (16) случая энергия появления иона AB^+ в масс-спектре пара над исследуемой системой должна в пределах погрешности определения соответствовать энергии ионизации молекул AB , то есть $E_a(AB^+/AB) \approx E_i(AB)$. В то же время энергия появления иона A^+ в масс-спектре пара над изучаемым образцом будет выше энергии ионизации молекул A как минимум на энергию диссоциации связи $D(A-B)$, разорванной при ионизации: $E_a(A^+/AB) \geq E_i(A) + D(A-B)$ (знак «больше или равно» связан с тем, что при диссоциативной ионизации могут образовываться осколочные ионы в возбуждённом состоянии

с избытком кинетической энергии над её тепловыми значениями, что приводит к увеличенному значению $E_a(A^+/AB)$ [30].

Следует подчеркнуть, что измерение энергии появления иона i^+ в масс-спектре пара над изучаемым образцом и сопоставление с известными данными об энергии ионизации соответствующей молекулы позволяет установить факт прямой ионизации молекулярной формы пара i , однако не гарантирует, что при более высоких энергиях ионизирующих электронов не будет наблюдаться диссоциативная ионизация других молекул с образованием осколочного иона i^+ . Существуют различные методики для учёта такой возможности. Одной из наиболее распространённых методик является измерение кривой эффективности ионизации (зависимости интенсивности ионных токов в масс-спектре пара над образцом от энергии ионизирующих электронов). В случае, когда ионы образуются в результате как прямой, так и диссоциативной ионизации, на кривой эффективности ионизации наблюдается излом при определённом значении энергии ионизации (изменение угла наклона зависимости интенсивности ионного тока i^+ от энергии ионизирующих электронов). При величинах энергии ионизации, меньших точки излома, ионы i^+ в масс-спектре пара над образцом образуются только в результате прямой ионизации молекулярных форм пара i . В интенсивность ионного тока i^+ при энергиях ионизации, больших точки излома, вносят вклад одновременно процессы прямой и диссоциативной ионизации. Таким образом, измерение энергии появления иона в масс-спектре пара над образцом и кривой эффективности ионизации позволяет однозначно установить природу иона и вклад прямой ионизации в общую величину ионного тока [28,30,142,145].

Другая методика определения молекулярных предшественников связана с измерением температурных зависимостей интенсивностей различных ионных токов в масс-спектре пара над изучаемым образцом. Отмечается [30], что если соотношение интенсивностей ионных токов в масс-спектре пара над изучаемым образцом изменяется при изменении температуры, то маловероятно, что рассматриваемые ионы образуются из одной молекулярной формы пара. И наоборот, если соотношение интенсивностей двух ионов в масс-спектре пара над изучаемым образцом неизменно в широком температурном интервале, то можно сделать вывод об одинаковом молекулярном предшественнике для рассматриваемых ионов и о том, что как минимум один из рассматриваемых ионов является осколочным (например, в соответствии с уравнениями (15) и (16) ионы AB^+ и A^+ формируются из одной молекулярной формы пара $AB(g)$, поэтому можно ожидать постоянства соотношения интенсивностей ионных токов AB^+ и A^+ (I_{AB^+}/I_{A^+}) в масс-спектре пара над образцом при изменении температуры).

Ещё одна методика, используемая для идентификации состава пара, имеет более частный характер и применяется в случае, когда в паре есть сложная молекулярная форма АВ(г), которая может ионизироваться одновременно с сохранением химической формулы АВ⁺ и с диссоциацией до более простого иона А⁺, а также простая молекулярная форма А(г), ионизирующаяся до простого иона А⁺. Существует возможность удостовериться в протекании или отсутствии процесса диссоциативной ионизации АВ(г) до А⁺ при энергии ионизации, используемой в эксперименте. Для этого необходимо измерить соотношение интенсивностей ионных токов АВ⁺ и А⁺ при двух величинах энергии ионизирующих электронов: при экспериментальном значении, а также при величине, на несколько эВ превышающей энергию ионизации форм пара АВ(г) и А(г). В последнем случае образование осколочных ионов А⁺ считается пренебрежимо малым, поскольку энергия появления иона А⁺ в масс-спектре пара над исследуемым образцом при диссоциативной ионизации АВ(г) значительно превышает энергию ионизации А(г): $E_a(A^+/AB) \geq E_i(A) + D(A-B)$ [28,30,142,145]. Постоянство соотношения интенсивностей ионных токов АВ⁺ и А⁺ при увеличении энергии ионизирующих электронов до величины, при которой выполняется эксперимент, свидетельствует об пренебрежимо малом вкладе процесса диссоциативной ионизации АВ(г) в значение интенсивности ионного тока А⁺ в масс-спектре пара над изучаемой системой. В настоящей работе рассмотренная методика использована для идентификации состава пара над образцами, содержащими Sm₂O₃, где в качестве АВ(г) рассматривалась молекулярная форма пара SmO(г), в качестве А(г) – атомарный самарий Sm(г), а в качестве АВ⁺ и А⁺ соответственно SmO⁺ и Sm⁺.

Полученные в ионном источнике ионы попадают под действие вытягивающего напряжения, которое направляет их в масс-анализатор. В масс-анализаторе ионы разделяются по величине соотношения молекулярной массы к заряду для обеспечения возможности их раздельной регистрации в дальнейшем. Масс-анализаторы традиционно подразделяют на статические, в которых для разделения ионов применяется постоянное электрическое или магнитное поле, и динамические, в которых разделение ионов проводится в переменных электрических и магнитных полях. В масс-спектрометрическом эффузионном методе Кнудсена наибольшее распространение получили статические магнитные масс-анализаторы, в которых пучок ионов, покидая ионный источник, проходит область ускоряющего напряжения, а затем поступает в однородное магнитное поле секторного типа. В магнитном поле ионы отклоняются от прямолинейного движения под действием силы Лоренца, причём траектория движения отклонённых ионов зависит от величины соотношения их молекулярной массы к заряду. При изменении напряжённости магнитного поля добиваются, чтобы траектории всех ионов, присутствующих в масс-спектре пара над образцом, поочерёдно достигали детектора –

четвёртого узла на схеме высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента. Необходимость поочерёдной, а не одновременной регистрации ионов обуславливает один из недостатков статических масс-анализаторов – низкую скорость измерения масс-спектра пара над образцом [142,145].

В качестве детектора используют цилиндр Фарадея, электрометр или чаще всего вторичный электронный умножитель [30,142]. Результатом детектирования является значение интенсивности ионного тока на определённом соотношении молекулярной массы иона к заряду. Зависимость интенсивностей ионных токов от величины соотношения молекулярной массы ионов к заряду представляет собой масс-спектр пара, эффузировавшего из камеры Кнудсена. Полученные таким образом данные позволяют, с одной стороны, идентифицировать состав пара над изучаемым образцом посредством установления молекулярных предшественников ионов в масс-спектре пара, а с другой стороны, определить термодинамические свойства молекулярных форм пара (включая парциальные давления пара) и компонентов в конденсированной фазе (в том числе активностей компонентов).

Определение парциального давления p_i молекулярной формы пара над исследуемым образцом масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена основано на соотношении (17), отражающем прямую пропорциональность между p_i и произведением интенсивности ионного тока, полученного при ионизации молекулярной формы пара i , на абсолютную температуру T [30,142,146]:

$$p_i = \frac{b}{\sigma_i} \sum_{j^+} \frac{I_{i,j^+} T}{\gamma_{j^+} f_{j^+}}, \quad (17)$$

где b – коэффициент чувствительности масс-спектрометра, Па \times м²/(усл. ед. \times К);

σ_i – сечение ионизации молекулярной формы пара i , м²;

I_{i,j^+} – интенсивность тока ионов типа j^+ , полученных при ионизации молекулярной формы пара i , усл. ед.;

γ_{j^+} – коэффициент конверсии вторичного электронного умножителя для иона j^+ ;

f_{j^+} – изотопное распределение для иона j^+ .

Для корректного определения парциального давления пара p_i суммирование в уравнении (17) проводится по всем ионам j^+ , образовавшимся при ионизации молекулярной формы пара i . Если при ионизации молекулярной формы пара i образуется только один тип ионов i^+ , то уравнение (17) упрощается:

$$p_i = \frac{b I_{i^+} T}{\sigma_i \gamma_{i^+} f_{i^+}}. \quad (18)$$

Величина коэффициента b неизвестна и, кроме того, изменяется в каждом новом эксперименте. Это не позволяет использовать уравнения (17) и (18) напрямую для определения парциального давления пара молекулярной формы i над исследуемым образцом масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Одной из методик, применяемых для преодоления указанной трудности, является метод сравнения ионных токов. В этом методе коэффициент b исключается из рассматриваемых уравнений при одновременном испарении в одном эксперименте исследуемого образца и соединения, процессы испарения которого достоверно изучены ранее в литературе с получением температурной зависимости парциальных давлений пара p_s над ним. В связи с тем, что испарение исследуемого образца и стандарта определения парциального давления пара проводится в одном и том же эксперименте, коэффициенты b равны для обоих веществ. Таким образом, соотношение уравнений (18) для изучаемого образца и стандарта определения парциального давления пара исключает коэффициент чувствительности масс-спектрометра b и приводит к основному уравнению метода сравнения ионных токов [142]:

$$P_i = P_s \frac{I_{i^+} T_i \sigma_s \gamma_{s^+} f_{s^+}}{I_{s^+} T_s \sigma_i \gamma_{i^+} f_{i^+}}, \quad (19)$$

где переменные с индексом s соответствуют стандарту определения парциального давления пара.

К недостаткам рассматриваемого подхода относится необходимость использования при определении парциального давления пара i над исследуемым образцом сечений ионизации молекулярных форм пара i и s и коэффициентов конверсии вторичного электронного множителя. Следует подчеркнуть, что, хотя атомные сечения ионизации σ_i достоверно определены как функции энергии ионизирующих электронов и рекомендованы к использованию Международным союзом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [30], сечения ионизации для молекул в подавляющем большинстве случаев неизвестны. Часто используемое правило аддитивности, требующее вычислять молекулярные сечения ионизации суммированием сечений ионизации атомов, не всегда подтверждается на практике, поскольку для многих молекул сечения ионизации меньше, чем для составляющих их атомов [30,147]. По этой причине в докладе IUPAC [30] приводятся также эмпирические обобщения экспериментальных значений сечений ионизации для отдельных типов молекул, включая димеры, монооксиды и диоксиды. Однако при использовании этих данных следует иметь в виду, что они представляют собой оценку для целого класса соединений и не могут быть максимально достоверны для каждого представителя класса, рассматриваемого в конкретном

эксперименте. В целом, как отмечено в работе [30], погрешность значения сечения ионизации монооксида может достигать 15 %, а для диоксида – 83 %.

Что касается коэффициентов конверсии вторичного электронного умножителя, используемых в числителе и знаменателе уравнения (17), принято [30] оценивать эти величины согласно эмпирическому соотношению, устанавливающему обратную пропорциональность между значением γ_i и квадратным корнем из молекулярной массы иона $M_i^{0.5}$: $\gamma_i \propto M_i^{-0.5}$. Однако известно [30], что экспериментально измеренные величины для большого количества одноатомных ионов [148] характеризуются отклонениями до 30 % от указанного эмпирического соотношения. Для многоатомных ионов ситуация может быть ещё сложнее, поскольку коэффициент конверсии для них зависит от распределения кинетической энергии и степени разложения иона у поверхности вторичного электронного умножителя [30]. Таким образом, коэффициенты конверсии многоатомных ионов могут быть выше, чем для одноатомных ионов при той же молекулярной массе. Несмотря на это, значения коэффициентов конверсии многоатомных ионов также принято оценивать по соотношению $\gamma_i \propto M_i^{-0.5}$ в силу отсутствия более корректных или частных обобщений [30].

Другой часто используемой методикой для определения парциальных давлений молекулярных форм пара в эффузионной камере является метод полного изотермического испарения [142,146], предложенный Л. Н. Сидоровым с сотрудниками [149–151]. В основе метода полного изотермического испарения лежит использование уравнения Герца-Кнудсена:

$$p_i = \frac{q_i}{stL} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (20)$$

где q_i – масса вещества, испарившегося в виде молекулярной формы пара i , кг;

s – площадь эффузионного отверстия, м²;

t – время испарения, с;

L – коэффициент Клаузинга;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль × К);

M_i – молярная масса формы пара i , кг/моль.

В классическом эффузионном методе уравнение (20) используется для определения общего давления пара в камере Кнудсена, а величина q – полная масса испарившегося вещества – определяется либо в результате взвешивания эффузионной камеры до и после опыта, либо при определении количества эффундировавшего вещества. При этом молярная масса пара, необходимая для расчёта по уравнению (20), постулируется, поскольку состав пара классическим эффузионным методом не может быть изучен экспериментально.

Масс-спектрометрический эффузионный метод позволяет преодолеть указанное ограничение классического метода Кнудсена благодаря возможности идентификации состава пара над исследуемым образцом путём анализа масс-спектра пара над ним. Это даёт возможность по методикам, описанным выше в этом разделе, определить молярные массы M_i молекулярных форм пара, в виде которых испаряется изучаемое вещество. Для успешного получения p_i по уравнению (20) требуется также найти массу образца q_i , испарившуюся в виде молекулярной формы пара i . Л. Н. Сидоров с сотрудниками [149] показали, что масса образца, перешедшего в пар в виде молекулярной формы i при полном испарении навески q_i^∞ , прямо пропорциональна площади под кривой зависимости интенсивности ионного тока i^+ , полученного при ионизации молекулярной формы пара i , от времени полного испарения образца:

$$q_i^\infty = B_i \int_0^\infty I_{i^+} dt = B_i s_{i^+}^\infty, \quad (21)$$

где B_i – коэффициент пропорциональности;

$s_{i^+}^\infty$ – площадь под кривой зависимости I_{i^+} от времени полного испарения образца.

Соотношение выражений типа (21) для изучаемых молекулярных форм пара i при известной общей массе вещества, переходящего в пар в виде этих молекулярных форм пара, позволяет определить значения q_i^∞ . Подстановка этих величин в уравнение Герца-Кнудсена (20) вместо q_i приводит к получению парциальных давлений рассматриваемых молекулярных форм пара p_i над изученным образцом [28].

Следует обратить внимание на другое применение метода полного изотермического испарения, представляющее особенный интерес в случае избирательного испарения компонентов из изучаемого образца. Как известно, если компоненты исследуемой системы значительно различаются по летучести, то при высоких температурах, как правило, в случае отсутствия азеотропа наблюдается избирательное испарение легколетучих компонентов и обогащение конденсированной фазы труднолетучими компонентами. Эти процессы находят отражение в уменьшении интенсивностей ионных токов, связанных с ионизацией продуктов испарения легколетучих компонентов, в масс-спектре пара над образцом. В рамках метода полного изотермического испарения возможно оценить изменения состава конденсированной фазы в процессе избирательного испарения компонентов образца с учётом прямой пропорциональности между массой испарившегося вещества q_i в виде молекулярной формы пара i к заданному моменту процесса t и площадью $s_{i^+}(t)$ под кривой временной зависимости

интенсивности ионного тока i^+ в масс-спектре пара над образцом от нулевого момента испарения до момента t :

$$q_i = B_i \int_0^t I_{i^+} dt = B_i s_{i^+}(t). \quad (22)$$

Л. Н. Сидоровым с сотрудниками [149] показано, что соотношение $s_{i^+}(t)$ к $s_{i^+}^\infty$ соответствует доле вещества, испарившегося в виде формы пара i к моменту времени t . Тогда масса вещества q_i' , оставшегося к моменту времени t в конденсированной фазе, определяется уравнением:

$$q_i' = q_i^\infty - \frac{s_{i^+}(t)}{s_{i^+}^\infty} q_i. \quad (23)$$

С использованием величин q_i' и q_i может быть определён состав образца в любой заданный момент испарения, что позволяет найти концентрационную зависимость парциальных давлений молекулярной формы пара i по уравнениям (19) или (20) над изучаемой системой.

Таким образом, для определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом методом полного изотермического испарения проводится полное испарение изучаемого образца с известной массой и одновременное измерение масс-спектров пара над ним. Полученные данные, представляемые в виде временных зависимостей ионных токов в масс-спектрах пара над образцом, позволяют получить парциальные давления молекулярных форм пара как над исходным составом образца, так и над составами, образующимися в процессе избирательного испарения компонентов системы [28,149].

Активности компонентов в исследуемых системах в настоящей работе изучены методом дифференциальной масс-спектрометрии [28,29]. Для этого выполнялось испарение образца системы заданного состава и индивидуального компонента – стандарта для определения активности – в одном эксперименте из различных ячеек сдвоенной эффузионной камеры. Интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и индивидуальным компонентом измеряются поочерёдно. С учётом пропорциональности между парциальным давлением молекулярной формы пара i и интенсивностью ионного тока, полученного при ионизации этой молекулярной формы пара (уравнение (18)), сопоставление данных, полученных для образца и для стандарта, позволяет определить активность компонента i в конденсированной фазе исследуемой системы по традиционному соотношению:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^o} = \frac{I_{i^+}}{I_{i^+}^o}, \quad (24)$$

где a_i – активность компонента i в исследуемой системе;

p_i^o – парциальное давление молекулярной формы пара i над индивидуальным компонентом i , Па;

$I_{i^+}^o$ – интенсивность ионного тока i^+ в масс-спектре пара над индивидуальным компонентом i , усл. ед.

Уравнение (24) может применяться напрямую, если компонент i испаряется без диссоциации и ассоциации в виде молекулярных форм пара i . Рассмотрим частные случаи определения активностей компонента при его диссоциативном испарении.

Пусть оксид La_2O_3 испаряется с диссоциацией до монооксида LaO и атомарного кислорода O в соответствии с уравнением (1). Тогда для образца многокомпонентной системы, содержащей La_2O_3 , и для индивидуального La_2O_3 константы равновесия (K_p) процесса перехода La_2O_3 в пар имеют соответственно следующий вид:

$$K_p = \frac{p_{\text{LaO}}^2 p_{\text{O}}}{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}, \quad (25)$$

$$K_p = (p_{\text{LaO}}^o)^2 p_{\text{O}}^o. \quad (26)$$

Если приравнять уравнения (25) и (26) для константы равновесия и выразить активность La_2O_3 , то получится следующее соотношение, выражающее связь величин парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом и над индивидуальным компонентом с активностью La_2O_3 в изучаемой системе:

$$a_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{LaO}}^2 p_{\text{O}}}{(p_{\text{LaO}}^o)^2 p_{\text{O}}^o}. \quad (27)$$

Если атомарный кислород в паре над образцом образуется преимущественно за счёт перехода La_2O_3 в газовую фазу по уравнению (1), то p_{O} в эффузионной камере Кнудсена связан с p_{LaO} по уравнению Герца-Кнудсена, модифицированному Цайфертом [152]:

$$p_{\text{O}} = 0.5 p_{\text{LaO}} \sqrt{\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{LaO}}}}. \quad (28)$$

В этом случае уравнение (27) примет вид:

$$a_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{LaO}}^3}{(p_{\text{LaO}}^o)^3}. \quad (29)$$

Учёт пропорциональности между парциальным давлением молекулярной формы пара i и интенсивностью ионного тока, полученного при ионизации этой молекулярной формы пара (уравнение (18)) позволяет получить следующее выражение, связывающее $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ и интенсивности ионных токов в масс-спектре пара над образцом и над индивидуальным La_2O_3 .

$$a_{La_2O_3} = \frac{I_{LaO^+}^3}{(I_{LaO^+}^o)^3}. \quad (30)$$

Обратим внимание на ещё один пример, когда оксид Sm_2O_3 испаряется с диссоциацией до монооксида SmO , атомарного Sm и атомарного кислорода O в соответствии с уравнениями (4) и (5). По аналогии с рассмотрением, приведённым выше, активность Sm_2O_3 в исследуемой системе может быть определена по соотношению (31):

$$a_{Sm_2O_3} = \frac{p_{SmO}^2 p_O}{(p_{SmO}^o)^2 p_O^o}. \quad (31)$$

Для исключения p_O из уравнения (31) можно снова использовать уравнение Герца-Кнудсена, модифицированное Цайфертом [152]:

$$p_O = 0.5 p_{SmO} \sqrt{\frac{M_O}{M_{SmO}}} + 1.5 p_{Sm} \sqrt{\frac{M_O}{M_{Sm}}}. \quad (32)$$

Однако соотношение p_{SmO} и p_{Sm} может зависеть от содержания образца исследуемой системы и будет различно для образца и для стандарта. По этой причине целесообразнее рассмотреть иной метод определения p_O над образцом и индивидуальным Sm_2O_3 , связанный с протеканием газофазного равновесия разложения SmO до Sm и O [153,154]:



Из выражения для константы равновесия реакции (33) K_{p1} можно выразить парциальное давление атомарного кислорода над образцом:

$$p_O = \frac{p_{SmO} K_{p1}}{p_{Sm}}. \quad (34)$$

Подстановка уравнения (34) в уравнение (31) и учёт пропорциональности между p_i и I_i в масс-спектре пара над образцом приводит к окончательному выражению для определения активности Sm_2O_3 :

$$a_{Sm_2O_3} = \frac{I_{SmO^+}^3 I_{Sm^+}^o}{(I_{SmO^+}^o)^3 I_{Sm^+}}. \quad (35)$$

Экспериментально полученные значения активностей оксидов лантаноидов Ln_2O_3 $a_{Ln_2O_3}$ ($Ln = La, Sm$) позволяют определить величины p_O над образцом для сопоставления с результатами использования уравнения Герца-Кнудсена (32) по следующему соотношению:

$$p_O = \frac{a_{Ln_2O_3} (p_{LnO}^o)^2 p_O^o}{p_{LnO}^2}. \quad (36)$$

Следует отметить, что активности компонентов, найденные масс-спектрометрическим эффузионным методом в изучаемой системе, дают возможность определения

термодинамических свойств образования из оксидов и избыточных термодинамических свойств исследуемой системы по стандартным соотношениям физической химии.

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i, \quad (37)$$

$$\Delta G = \sum_i x_i \Delta\mu_i, \quad (38)$$

$$\Delta\mu_i^E = RT \ln \frac{a_i}{x_i}, \quad (39)$$

$$\Delta G^E = \sum_i x_i \Delta\mu_i^E, \quad (40)$$

где $\Delta\mu_i$ – разность между химическим потенциалом компонента i в растворе системы заданного состава и стандартным химическим потенциалом компонента i при тех же значениях температуры и давления, Дж/моль;

ΔG – энергия Гиббса образования из оксидов в изучаемой системе, Дж/моль;

x_i – мольная доля компонента i в системе;

$\Delta\mu_i^E$ – избыточный химический потенциал компонента i , Дж/моль;

ΔG^E – избыточная энергия Гиббса в изучаемой системе, Дж/моль.

2.2 Аппаратура

В настоящей работе для изучения термодинамических свойств и процессов испарения образцов на основе систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, использовался масс-спектрометр МС-1301, разработанный в 1970-х годах в Специальном конструкторском бюро аналитического приборостроения АН СССР. Испарение образцов выполнено из сдвоенной вольфрамовой эффузионной камеры, нагреваемой электронной бомбардировкой. Схема такой камеры представлена на рисунке 6. Сдвоенная эффузионная камера представляет собой две сочленённые ячейки Кнудсена, в каждой из которых проводится испарение исследуемых веществ, что препятствует их взаимодействию друг с другом [28,142]. Диаметры эффузионных отверстий составляли $(0.5-0.7) \times 10^{-3}$ м. Параметры ячеек сдвоенной камеры Кнудсена были следующими: диаметр – 6.0×10^{-3} м, высота – 7.0×10^{-3} м. Измерение температуры испарения образцов выполнено оптическим пирометром ЭОП-66, предназначенным для измерения температуры нагретых тел по их тепловому излучению на длине волны 0.65 ± 0.01 мкм.

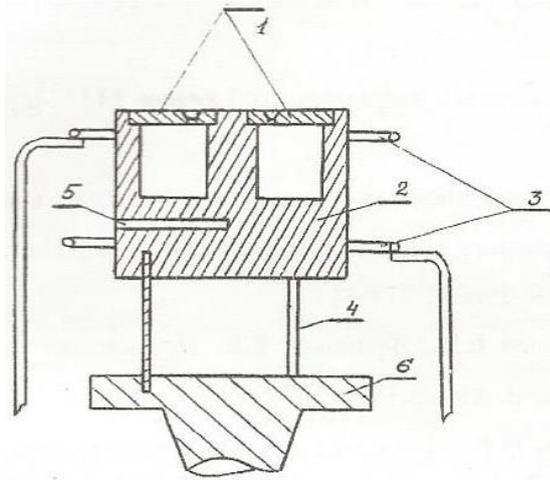


Рисунок 6 – Схема сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена высокотемпературного испарителя: 1 – эффузионные ячейки, 2 – вольфрамовый блок, 3 – катоды из вольфрамового сплава для нагрева камеры, 4 – держатели, 5 – пирометрический канал, 6 – подпятник

Для определения активности компонента методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнениям (24), (30) и (35) из одной ячейки сдвоенной камеры выполнялось испарение исследуемого образца, а из другой ячейки – индивидуального компонента системы (La_2O_3 или Sm_2O_3). Специальный механизм перемещения камеры Кнудсена позволял попеременно выводить эффузионные отверстия ячеек на оптическую ось масс-спектрометра, так чтобы молекулярные пучки из ячеек поочередно попадали в область ионизации. Это дало возможность измерять интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и над индивидуальным компонентом, которые необходимы для применения вышеуказанных уравнений (24), (30) или (35).

Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами керамики на основе изученных систем определены методом сравнения ионных токов по уравнению (19) с использованием в качестве внешнего стандарта парциального давления индивидуального оксида лантаноида и методом полного изотермического испарения согласно уравнению (20). В ячейки камеры Кнудсена также помещалось золото для проверки идентичности условий испарения образца и стандарта. Соотношение интенсивностей ионных токов Au^+ в масс-спектре пара над золотом, испаряющимся из обеих ячеек, использовалось в дальнейшем для корректировки величин ионных токов, полученных в масс-спектре пара над индивидуальным оксидом лантаноида в сравнительной ячейке.

В масс-спектрометре МС-1301 получение ионов в ионном источнике основано на электронной ионизации молекулярных форм пара при взаимноперпендикулярном расположении молекулярного, электронного и ионного пучков. Энергия ионизирующих

электронов в настоящей работе была выбрана равной 25 эВ. Разделение ионов по величине соотношения молекулярной массы к заряду происходило в магнитном статическом масс-анализаторе с радиусом центральной траектории 0.3 м и углом поворота пучка ионов в магнитном поле, равным 90°. Разрешающая способность масс-спектрометра была не менее 500 при использовании для разрешения пиков ширину на 10 %-ной высоте. Диапазон определяемых соотношений молекулярных масс к заряду в использованном приборе был 1-500 при ускоряющем напряжении 3.0 кВ и 2-1000 при ускоряющем напряжении 1.5 кВ.

2.3 Синтез и химический анализ состава керамики на основе исследуемых систем

Для настоящей работы было синтезировано в целом 39 образцов. Из них 17 образцов были получены в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и 22 образца в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. В системе, содержащей La_2O_3 , два образца были синтезированы в бинарной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ и $0.8\text{La}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{HfO}_2$ (в мол. дол.)), 13 образцов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и два образца в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, таблица 5¹⁾.

Образец гафната лантана $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ синтезирован гликоль-цитратным методом²⁾. Методика синтеза подробно описана в работе [155]. Гликоль-цитратный метод позволяет получить нанокристаллический образец и не требует сложного оборудования и дорогостоящих прекурсоров в отличие, например, от золь-гель синтеза [117,155]. Синтез выполнен на основе октагидрата хлорида гафния (чистота > 99.9 %), гексагидрата нитрата лантана (чистота – 99 %), моногидрата лимонной кислоты (чистота – 99 %) и этан-1,2-диола (чистота > 98 %). Гидрат хлорида гафния растворяли в избытке азотной кислоты при нагревании, к раствору добавляли гидрат нитрата лантана в эквимольном соотношении количеств ионов лантана и гафния. Затем в раствор были введены гидрат лимонной кислоты и этан-1,2-диол для инициации реакции поликонденсации. Количества кислоты и спирта к сумме количеств ионов металлов составляли соответственно $n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7) = 1.1 n(\text{La}^{3+} + \text{Hf}^{4+})$ и $n(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2) = 5.5 n(\text{La}^{3+} + \text{Hf}^{4+})$. Лимонная кислота в растворе связывала ионы металлов, а этан-1,2-диол за счёт реакций поликонденсации формировал сетку, соединяя комплексные соединения ионов металлов и препятствуя отдельной кристаллизации компонентов системы. Для снижения кислотности раствора

¹⁾ Автор признателен к.х.н., начальнику лаборатории Ф. Н. Карачевцеву (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) за проведение синтеза и идентификации образцов керамики в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

²⁾ Автор признателен д.х.н., в.н.с. Е. П. Симоненко и к.х.н., в.н.с. Н. П. Симоненко (ИОНХ РАН) за синтез гафната лантана гликоль-цитратным методом.

использован водный раствор гидроксида аммония в соотношении к нитрат-ионам $n(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = n(\text{NO}_3^-)$. В дальнейшем проведено упаривание раствора с образованием геля и нагревание до температуры 523-623 К, в результате чего была инициирована реакция горения геля. Полученный порошок гафната лантана имел серый цвет из-за загрязнения углеродом и органическими фрагментами. Прокаливание порошка при температуре 973 К в течение двух часов для удаления углерода привело к образованию рентгеноаморфного образца. Методом рентгеновского флуоресцентного анализа показано, что отклонение соотношения содержаний лантана и гафния от единицы было менее 3 %.

Таблица 5 – Содержания оксидов (в мол. %) в образцах керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по синтезу - I и согласно результатам рентгеновского флуоресцентного анализа - II

№№ образца	I				II			
	La_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	La_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2
1	31.7	5.0	–	63.3	31.8	5.0	–	63.2
2	30.0	10.0	–	60.0	29.9	9.9	–	60.2
3	28.3	15.0	–	56.7	28.5	14.9	–	56.7
4	26.7	20.0	–	53.3	26.8	20.3	–	52.9
5	33.3	–	–	66.7	33.3	–	–	66.7
6	51.8	8.2	–	40.0	52.3	8.1	–	39.6
7	39.2	20.8	–	40.0	38.9	21.0	–	40.2
8	30.0	30.0	–	40.0	30.1	29.7	–	40.2
9	20.0	40.0	–	40.0	20.2	40.0	–	39.8
10	80.0	–	–	20.0	79.9	–	–	20.1
11	69.1	10.9	–	20.0	69.2	10.9	–	19.9
12	51.8	28.2	–	20.0	52.2	28.0	–	19.8
13	46.6	33.4	–	20.0	46.9	33.2	–	19.9
14	30.0	50.0	–	20.0	29.9	50.0	–	20.1
15	10.0	70.0	–	20.0	10.0	69.9	–	20.0
16	15.0	22.0	41.0	22.0	12.0	20.0	43.3	24.8
17	25.0	10.0	40.0	25.0	20.4	9.3	42.9	27.4
Примечание – Относительная стандартная погрешность определения мольной доли компонентов методом рентгеновского флуоресцентного анализа не превышала 4 %.								

Для получения фазы гафната лантана со структурой пироклора, термодинамически стабильной согласно фазовой диаграмме системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, представленной на рисунке 1, проводилось прокаливание образца в течение двух и четырёх часов при температурах 1273 К,

1473 К и 1673 К. Методом рентгеновского фазового анализа показано, что термическая обработка в течение двух часов при температуре 1473 К достаточна для получения образца со структурой пирохлора. На рентгенограммах, представленных на рисунке 7, рефлексы, соответствующие кристаллической структуре пирохлора, наблюдаются для образцов, прокалённых при температурах 1473 К и 1673 К, но термическая обработка при более низкой температуре 1273 К привела к формированию только метастабильной структуры флюорита.

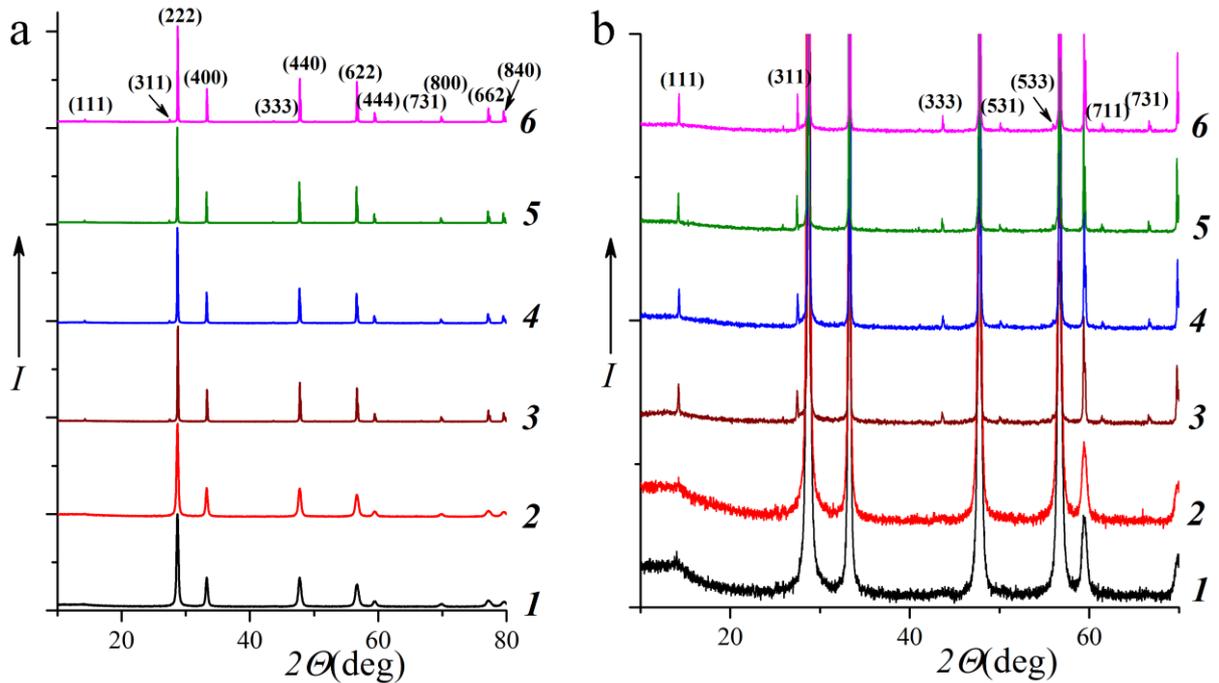


Рисунок 7 – Рентгенограммы образца $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ после прокаливания на воздухе в течение двух (1, 3, 5) и четырёх часов (2, 4, 6) при температурах 1273 К (1, 2), 1473 К (3, 4) и 1673 К (5, 6): *a* – полный вид, *b* – масштабирование для более чёткого выделения рефлексов, соответствующих пирохлорной сверхструктуре. Воспроизведено из работы [155]

Остальные образцы в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ получены методом твердофазного синтеза на основе индивидуальных оксидов. Синтез образцов №№ 1-4 и 6-15 описан в работах [156,157]. Перед синтезом проводилось определение содержания примесей в используемых оксидах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) на спектрометре Agilent 5100 («Agilent Technologies Russia», Москва, Россия). Показано, что мольная доля основного вещества была не менее 0.995 в La_2O_3 , 0.997 в Y_2O_3 и 0.977 в HfO_2 . Содержание абсорбированной воды в оксидах, определённое при прокаливании реактивов при температуре 673 К до постоянной массы, составило 10.2 % в La_2O_3 , 0.8 % в Y_2O_3 и 0.1 % в HfO_2 .

Полученные величины учитывались при расчёте навесок Y_2O_3 и HfO_2 . В случае La_2O_3 для синтеза использовался оксид после прокаливании.

Требующиеся навески оксидов смешивались в агатовой ступке, а затем прессовались в таблетки на ручном прессе в стальной пресс-форме при давлении 20 МПа. Затем образцы на корундовой подложке подвергались термической обработке в муфельной печи со следующей температурной программой: нагревание за 6.5 часа до температуры 1973 К, выдержка при максимальной температуре в течение 1 часа, охлаждение в отключённой печи. После этого цикл синтеза повторялся ещё один раз, то есть образцы перетирались в агатовой ступке, затем прессовались в таблетки и подвергались термической обработке с тем же температурным режимом. Образцы приобрели значительную твёрдость и поменяли цвет с белого до оттенков жёлтого и коричневого. Внешний вид образцов после синтеза представлен на рисунке 8.



Рисунок 8 – Фотография таблеток образцов в системе La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , сделанная после проведения второй термической обработки образцов при максимальной температуре 1973 К

Образцы №№ 16 и 17 в системе La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 также получены методом твердофазного синтеза как описано в работе [158]. Индивидуальные оксиды перетирались в агатовой ступке в среде этанола. Длительность перетирания устанавливалась из расчёта один час на один грамм навески. Образцы прессовались в таблетки под давлением 5 МПа. Первая термическая обработка таблеток образцов выполнена в закрытых платиновых тиглях на воздухе при температуре 1573 К в течение 24 часов. После охлаждения образцы перетирались в агатовой ступке, снова прессовались в таблетки и подвергались второй термической обработке

при температуре 1793 К в течение 10 часов. Охлаждение образцов проводилось в режиме закалки на воздухе при комнатной температуре.

Содержания компонентов в синтезированных образцах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ определены методом рентгеновского флуоресцентного анализа, таблица 5. Образцы №№ 1-15 изучены на волнодисперсионном спектрометре S8 Tiger («Bruker AXS», Карлсруэ, Германия) с 4 кВт рентгеновской трубкой с родиевым анодом. Полученные данные обрабатывались с целью пересчёта на наиболее устойчивые оксиды рассматриваемых элементов в программе «Spectra^{plus}». Химический состав образцов №№ 16 и 17 исследован на портативном рентгенофлуоресцентном кристалл-дифракционном спектрометре Спектроскан МАКС-GF2E (НПО «Спектрон», Санкт-Петербург, Россия).

Идентификация фаз в образцах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ выполнена методом рентгеновского фазового анализа с привлечением метода Ритвельда для определения соотношений количеств идентифицированных фаз. Образцы №№ 1-15 изучены на дифрактометре EMPYREAN («Malvern Products KDSI», Санкт-Петербург, Россия) с кобальтовым анодом в монохроматическом $\text{Co K}\alpha$ -излучении (длина волны 0.179 нм) в геометрии Брегга-Брентано. Для интерпретации рентгенограмм использованы базы данных PDF-2 2014 (Международный центр дифракционных данных, ICDD, Ньютаун Сквер, США) и ICSD (Inorganic Crystal Structure Database, 2017, Институт информационной инфраструктуры имени Лейбница, Карлсруэ, Германия). Анализ методом Ритвельда выполнен с привлечением программы MAUD [159]. Полученные результаты изучения фазового состава образцов №№ 1-15 приведены в таблице 6.

В указанных образцах в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были идентифицированы твёрдые растворы на основе $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора и перовскита LaYO_3 . В дополнение к указанным выше твёрдым растворам в изучаемых образцах также обнаружены фазы исходных оксидов: низкотемпературного гексагонального A- La_2O_3 (до 5 об. % в образце № 2), кубического C- Y_2O_3 (14 об. % в образце № 7) и моноклинного HfO_2 (8 об. % в образце № 2). Следует отметить, что в образцах, в которых был идентифицирован твёрдый раствор на основе H- La_2O_3 , была также найдена фаза гидроксида лантана $\text{La}(\text{OH})_3$, которая, по-видимому, является результатом взаимодействия H- La_2O_3 с влагой атмосферы после высокотемпературного синтеза.

Таблица 6 – Химический и фазовый состав образцов керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, определённый методами рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского фазового анализа. Содержания фаз в образцах оценены методом Ритвельда

№№ образца	Содержание оксидов в образцах, мол. %				Фазовый состав образцов (об. %)
	La_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	
1	31.8	5.0	–	63.2	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (96), m-HfO ₂ (3), A-La ₂ O ₃ (1)
2	29.9	9.9	–	60.2	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (87), m-HfO ₂ (8), A-La ₂ O ₃ (5)
3	28.5	14.9	–	56.7	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (91), m-HfO ₂ (6), A-La ₂ O ₃ (3)
4	26.8	20.3	–	52.9	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (51), C-Y ₂ O ₃ (34), LaYO ₃ (10), m-HfO ₂ (3)
5	33.3	–	–	66.7	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (100)
6	52.3	8.1	–	39.6	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (48), A-La ₂ O ₃ (39), La(OH) ₃ (13)
7	38.9	21.0	–	40.2	LaYO ₃ (40), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (38), C-Y ₂ O ₃ (19), La(OH) ₃ (3)
8	30.1	29.7	–	40.2	C-Y ₂ O ₃ (41), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (36), LaYO ₃ (21), m-HfO ₂ (2)
9	20.2	40.0	–	39.8	C-Y ₂ O ₃ (71), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (24), m-HfO ₂ (3), LaYO ₃ (2)
10	79.9	–	–	20.1	$\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, A-La ₂ O ₃ , La(OH) ₃
11	69.2	10.9	–	19.9	A-La ₂ O ₃ (62), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (25), La(OH) ₃ (13)
12	52.2	28.0	–	19.8	LaYO ₃ (75), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (18), La(OH) ₃ (7)
13	46.9	33.2	–	19.9	LaYO ₃ (90), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (10)
14	29.9	50.0	–	20.1	C-Y ₂ O ₃ (62), LaYO ₃ (30), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (7), m-HfO ₂ (1)
15	10.0	69.9	–	20.0	C-Y ₂ O ₃ (87), $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (11), m-HfO ₂ (1), A-La ₂ O ₃ (1)
16	12.0	20.0	43.3	24.8	$(\text{La}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$, $(\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y)_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x}$
17	20.4	9.3	42.9	27.4	$(\text{La}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$

Примечания

1. $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – твёрдый раствор на основе гафната лантана со структурой пироклора (Fd-3m).
2. m-HfO₂ – твёрдый раствор на основе моноклинного HfO₂ (P2₁/c).
3. A-La₂O₃ – твёрдый раствор на основе низкотемпературного гексагонального La₂O₃ (P-3m1).
4. C-Y₂O₃ – твёрдый раствор на основе кубического Y₂O₃ со структурой биксбиита (Ia-3).
5. LaYO₃ – фаза со структурой перовскита (Pnma).
6. La(OH)₃ – гидроксид лантана с гексагональной структурой P6₃/m.
7. $(\text{La}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$ – твёрдый раствор на основе цирконата и гафната лантана (Fd-3m).
8. $(\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y)_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x}$ – твёрдый раствор на основе ZrO₂ и HfO₂ со структурой флюорита (Fm-3m).

Найденные фазовые составы синтезированных образцов находились в соответствии с имеющимися данными о фазовой диаграмме рассматриваемой системы, полученными при

температурах 1873 К и 2173 К [99]. В работе [99] отмечено, что фазовые равновесия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ практически не изменялись в температурном интервале 1873-2173 К. Это обстоятельство позволяет использовать изотермическое сечение фазовой диаграммы рассматриваемой системы при температуре 2173 К, показанное на рисунке 4, для оценки степени соответствия фазового состава исследуемых образцов равновесным фазовым соотношениям при температуре синтеза 1973 К. Таким образом, можно сделать вывод, что в результате проведённого синтеза в образцах наблюдалось образование основных равновесных фаз согласно диаграмме состояния системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, рисунок 4, что позволяет использовать полученные образцы рассматриваемой системы для дальнейшего исследования масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при значительно более высокой температуре 2337 К.

Фазовый состав образцов №№ 16 и 17 идентифицирован на рентгеновском дифрактометре Rigaku Corporation SmartLab 3 («Rigaku Corporation», Токио, Япония) в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Идентификация пиков на дифрактограммах образцов проводилась с использованием программного комплекса PDWin 4.0, пакета Crystallographica Search-Match и порошковой базы данных ICDD PDF-2 (Международный центр дифракционных данных, ICDD, Ньютаун Сквер, США). Качественный и полуколичественный фазовый анализ также выполнялся с привлечением программы Rigaku SmartLab Studio II и базы данных Crystallography Open Database (COD). Показано, что в образцах №№ 16 и 17 доминирующей фазой является твёрдый раствор на основе цирконата и гафната лантана, таблица 6. Это обстоятельство подчёркивает актуальность изучения физико-химических свойств керамики на основе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, поскольку, как отмечалось выше в разделе 1.1, твёрдые растворы на основе цирконата и гафната лантана рассматриваются в качестве перспективной основы для высокотемпературных материалов нового поколения.

В системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ пять образцов были синтезированы в бинарной системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, три образца в бинарной системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, 12 образцов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и два образца, содержащие четыре компонента Sm_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 , таблица 7. Все указанные образцы были синтезированы на основе индивидуальных оксидов керамическим методом, как описано в работах [153,154]. Синтез образцов №№ 1-20 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ проведён по аналогии с синтезом образцов №№ 1-4 и 6-15 (таблица 5) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Содержание основного вещества в Sm_2O_3 за вычетом содержания примесей, определённого перед синтезом методом АЭС-ИСП, составило не менее 0.997 мол. дол. Содержание абсорбированной воды в Sm_2O_3 , установленное при прокаливании оксида при температуре 873 К до постоянной массы, было 11.3 %. В связи с этим

непосредственно в синтезе использован Sm_2O_3 после прокаливания. Процедура синтеза включала прессование образцов в таблетки, нагревание таблеток до температуры 1973 К за 6.5 часа с выдерживанием в течение 1 часа, охлаждение в отключённой печи, перетирание и повторение цикла высокотемпературного синтеза с той же температурной программой. Внешний вид образцов после синтеза показан на рисунке 9.

Таблица 7 – Содержания оксидов (в мол. %) в образцах керамики на основе системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 по синтезу - I и по результатам рентгеновского флуоресцентного анализа - II

№№ образца	I				II			
	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2
1	90.0	10.0	–	–	89.9	9.9	–	–
2	70.0	30.0	–	–	70.4	30.4	–	–
3	50.0	50.0	–	–	50.9	49.7	–	–
4	30.0	70.0	–	–	30.1	71.1	–	–
5	10.0	90.0	–	–	10.0	89.1	–	–
6	90.0	–	–	10.0	89.8	–	0.1	10.1
7	50.0	–	–	50.0	50.1	–	0.3	49.5
8	33.3	–	–	66.7	32.7	–	0.3	67.1
9	50.0	25.0	–	25.0	50.2	25.0	0.1	24.7
10	37.5	31.3	–	31.3	37.8	31.3	0.2	30.7
11	25.0	37.5	–	37.5	24.5	37.8	0.2	37.5
12	12.5	43.8	–	43.8	12.6	44.0	0.2	43.1
13	50.0	37.5	–	12.5	50.2	37.3	0.1	12.4
14	37.5	46.9	–	15.6	37.2	47.0	0.1	15.6
15	25.0	56.3	–	18.8	24.5	56.8	0.1	18.6
16	12.5	65.6	–	21.8	12.4	65.5	0.1	22.0
17	50.0	12.5	–	37.5	50.3	12.6	0.1	36.9
18	37.5	15.6	–	46.9	37.0	15.4	0.2	47.3
19	25.0	18.8	–	56.3	25.4	18.9	0.2	55.5
20	12.5	21.8	–	65.6	12.5	22.3	0.3	64.9
21	15.0	22.0	41.0	22.0	12.8	19.7	42.9	24.6
22	25.0	10.0	40.0	25.0	19.1	9.5	43.6	27.8

Примечание – Относительная стандартная погрешность определения мольной доли компонентов методом рентгеновского флуоресцентного анализа не превышала 4 %.

Методика получения образцов №№ 21 и 22 (таблица 7) в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 не отличалась от синтеза образцов №№ 16 и 17 (таблица 5) в системе La_2O_3 - Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 . Оксиды после смешения в требуемых соотношениях в агатовой ступке из расчёта один час

перетирания на один грамм навески прессовались в таблетки под давлением 5 МПа. Образцы дважды подвергались термической обработке при температурах 1573 К (24 часа) и 1793 К (10 часов) с промежуточным перетиранием в агатовой ступке.

Содержания оксидов в образцах определены методом рентгеновского флуоресцентного анализа на тех же приборах, что и ранее в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Результаты изучения химического состава образцов керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ приведены в таблице 7.



Рисунок 9 – Фотография таблеток образцов в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, сделанная после проведения второй термической обработки образцов при максимальной температуре 1973 К

Идентификация фаз в синтезированных образцах проведена методом рентгеновского фазового анализа на том же оборудовании, что и ранее в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Результаты изучения фазового состава образцов керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ приведены в таблице 8. В образцах №№ 1-5 системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ идентифицированы твёрдые растворы на основе моноклинного В- Sm_2O_3 и кубического С- Y_2O_3 в соответствии с имеющейся информацией о фазовой диаграмме рассматриваемой системы, представленной на рисунке 2.

Таблица 8 – Химический и фазовый состав образцов керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, определённый методами рентгеновского флуоресцентного и рентгеновского фазового анализа. Содержания фаз в образцах оценены методом Ритвельда

№№ образца	Содержание оксидов в образцах, мол. %				Фазовый состав образцов (об. %)
	Sm_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	HfO_2	
1	89.9	9.9	–	–	B- Sm_2O_3 (100)
2	70.4	30.4	–	–	B- Sm_2O_3 (97), C- Y_2O_3 (3)
3	50.9	49.7	–	–	C- Y_2O_3 (71), B- Sm_2O_3 (29)
4	30.1	71.1	–	–	C- Y_2O_3 (100)
5	10.0	89.1	–	–	C- Y_2O_3 (100)
6	89.8	–	0.1	10.1	B- Sm_2O_3 (83), F- HfO_2 (14), $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (4)
7	50.1	–	0.3	49.5	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (52), F- HfO_2 (27), B- Sm_2O_3 (17), m- HfO_2 (2)
8	32.7	–	0.3	67.1	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (79), F- HfO_2 (11), m- HfO_2 (6), B- Sm_2O_3 (4)
9	50.2	25.0	0.1	24.7	C- Y_2O_3 (52), $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (22), F- HfO_2 (13), B- Sm_2O_3 (11)
10	37.8	31.3	0.2	30.7	C- Y_2O_3 (65), $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (25), F- HfO_2 (10)
11	24.5	37.8	0.2	37.5	C- Y_2O_3 (49), F- HfO_2 (22), $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (15), m- HfO_2 (4)
12	12.6	44.0	0.2	43.1	C- Y_2O_3 (50), $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (37), F- HfO_2 (3), m- HfO_2 (2)
13	50.2	37.3	0.1	12.4	C- Y_2O_3 (74), F- HfO_2 (19), B- Sm_2O_3 (7)
14	37.2	47.0	0.1	15.6	C- Y_2O_3 (74), F- HfO_2 (26)
15	24.5	56.8	0.1	18.6	C- Y_2O_3 (77), F- HfO_2 (23)
16	12.4	65.5	0.1	22.0	C- Y_2O_3 (76), F- HfO_2 (24)
17	50.3	12.6	0.1	36.9	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (40), F- HfO_2 (32), B- Sm_2O_3 (28)
18	37.0	15.4	0.2	47.3	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (52), F- HfO_2 (41), B- Sm_2O_3 (7)
19	25.4	18.9	0.2	55.5	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (84), F- HfO_2 (13), m- HfO_2 (3)
20	12.5	22.3	0.3	64.9	$\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (64), F- HfO_2 (32), m- HfO_2 (4)
21	12.8	19.7	42.9	24.6	$(\text{Sm}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$, $(\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y)_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x}$
22	19.1	9.5	43.6	27.8	$(\text{Sm}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$

Примечания

1. B- Sm_2O_3 – твёрдый раствор на основе моноклинного Sm_2O_3 (C2/m).
2. C- Y_2O_3 – твёрдый раствор на основе кубического Y_2O_3 со структурой биксбиита (Ia-3).
3. F- HfO_2 – твёрдый раствор на основе кубического HfO_2 (Fm-3m).
4. $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ – твёрдый раствор на основе гафната самария со структурой пирохлора (Fd-3m).
5. m- HfO_2 – твёрдый раствор на основе моноклинного HfO_2 (P2₁/c).
6. $(\text{Sm}_{2-x}\text{Y}_x)(\text{Zr}_{2-y}\text{Hf}_y)\text{O}_7$ – твёрдый раствор на основе цирконата и гафната самария (Fd-3m).
7. $(\text{Zr}_{1-y}\text{Hf}_y)_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-0.5x}$ – твёрдый раствор на основе ZrO_2 и HfO_2 со структурой флюорита (Fm-3m).

В образце № 6 системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ основные идентифицированные фазы – моноклинный $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ и кубический F-HfO_2 – не противоречили данным о фазовых равновесиях в указанной системе, рисунок 3. В образце № 7 системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ помимо термодинамически равновесных твёрдых растворов на основе гафната самария и кубического F-HfO_2 идентифицированы также моноклинные фазы реагентов $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$ и m-HfO_2 . В образце № 8, соответствующем гафнату самария, были также найдены фазы F-HfO_2 , m-HfO_2 и $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, что, по-видимому, свидетельствует о недостаточности двух высокотемпературных отжигов при температуре 1973 К в течение одного часа для достижения полностью равновесного состава образца. Однако, как показано в таблице 8, фазы, не соответствующие равновесной фазовой диаграмме системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, не были доминирующими в синтезированных образцах. Напротив, во всех образцах наблюдалось образование равновесных фаз в преобладающих количествах, что позволило использовать эти образцы для дальнейшего исследования при значительно более высокой температуре 2373 К.

В образцах №№ 9-20 системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были идентифицированы следующие фазы: твёрдые растворы на основе исходных оксидов (моноклинного $\text{B-Sm}_2\text{O}_3$, кубического $\text{C-Y}_2\text{O}_3$ и моноклинного m-HfO_2), кубического F-HfO_2 со структурой флюорита, а также $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора. Согласно фазовой диаграмме, представленной на рисунке 5, все эти фазы могут наблюдаться в рассматриваемой системе при температурах до 1973 К. Однако в том концентрационном интервале, в котором в настоящей работе получены изучаемые образцы, фаза на основе m-HfO_2 не должна быть устойчивой при температуре 1973 К. Фаза m-HfO_2 найдена в образцах №№ 11, 12, 19 и 20 в незначительных количествах до 4 об. %. Одной из причин этого может быть недостаточность двух высокотемпературных отжигов при температуре 1973 К в течение одного часа для достижения полностью равновесного состава образцов. В этой связи при изучении термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена перед каждым экспериментом образцы выдерживались в эффузионной камере в течение 30-60 минут при постепенном увеличении температуры до начала наблюдаемого испарения компонентов. Проведение указанных действий способствовало достижению равновесного фазового состава в исследуемых образцах, особенно при нагревании выше температуры 2000 К, когда устраняются диффузионные ограничения в конденсированной фазе, препятствовавшие полному протеканию взаимодействия компонентов.

Таким образом, по итогам синтеза и идентификации образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ можно сделать следующие обобщения и выводы:

1. Образцы керамики синтезированы в широких концентрационных областях трёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. С одной стороны, выбор концентрационных интервалов продиктован целесообразностью получения величин термодинамических свойств в наибольшей концентрационной области с учётом того, что HfO_2 как наиболее труднолетучий компонент системы не будет переходить в пар при температурах эксперимента и термодинамические свойства HfO_2 будет необходимо определить на основе величин активностей других компонентов. Например, с этой целью образцы №№ 1-4 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (таблица 5) выбраны в концентрационной области, соответствующей твёрдому раствору на основе гафната лантана со структурой пирохлора, для обеспечения возможности интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема в однофазном концентрационном интервале. С другой стороны, выбранные для изучения образцы в исследуемых системах позволят найти концентрационные области с наименьшей скоростью испарения компонентов, что будет представлять несомненный практический интерес для получения материалов высшей огнеупорности, в том числе методами, связанными с переходом компонентов в газовую фазу (методами осаждения из газовой фазы, PVD).

В бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ содержания компонентов в образцах выбраны таким образом, чтобы в результате избирательного испарения оксидов лантаноидов из образцов и обогащения конденсированной фазы труднолетучим компонентом было возможно определить термодинамические свойства в широких концентрационных интервалах указанных систем методом полного изотермического испарения [149–151]. Часть образцов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, включая образцы индивидуальных соединений гафната лантана и самария, выбрана для проверки полученных методом полного изотермического испарения данных напрямую без привлечения представлений об изменении состава конденсированной фазы.

Образцы керамики на основе четырёхкомпонентных систем получены в концентрационных интервалах, представляющих наибольший интерес для создания материалов высшей огнеупорности: сумма мольных долей оксидов РЗЭ не превышала 0.4, содержание ZrO_2 было в 1.5-2 раза выше, чем HfO_2 (ввиду большей стоимости последнего из-за меньшей распространённости в природе). Содержание оксидов в образцах было выбрано так, чтобы получить такие же соотношения мольных долей, что наблюдаются в соединениях $\text{La}(\text{Sm})_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{La}(\text{Sm})_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ бинарных систем. Следует обратить внимание на то, что в образцах №№ 16 (таблица 5) и №№ 21 (таблица 7) соотношение $\text{La}(\text{Sm})_2\text{Hf}_2\text{O}_7 : \text{La}(\text{Sm})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Y}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ было равно 1:0.364:1, а в образцах №№ 17 (таблица 5) и №№ 22 (таблица 7) соотношение $\text{La}(\text{Sm})_2\text{Hf}_2\text{O}_7 : \text{La}(\text{Sm})_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Y}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ составило 1:1:0.8.

2. Показано отсутствие значимых изменений содержаний компонентов в образцах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в процессе синтеза при температуре 1973 К при сопоставлении составов образцов, рассчитанных по синтезу и по результатам рентгеновского флуоресцентного анализа после синтеза. Наблюдалось соответствие между указанными величинами в пределах экспериментальной относительной погрешности рентгеновского флуоресцентного анализа, не превышающей 4 %, что свидетельствовало, в частности, об отсутствии заметного испарения компонентов при температуре термической обработки 1973 К на воздухе. В образцах четырёхкомпонентных систем наблюдалось занижение мольных долей оксидов РЗЭ, что, по-видимому, может быть связано с неучётом содержания абсорбированной воды в реагентах при синтезе образцов четырёхкомпонентных систем.

3. Результаты рентгеновского фазового анализа свидетельствовали о том, что в синтезированных образцах в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ сохранились фазы исходных оксидов (А- La_2O_3 , В- Sm_2O_3 , С- Y_2O_3 , m- HfO_2), а также сформировались новые твёрдые растворы на основе гафнатов лантаноидов, LaYO_3 и кубического HfO_2 со структурой флюорита. В образцах, содержащих А- La_2O_3 , также наблюдалось образование гидроксида лантана, по-видимому, как результат взаимодействия образца с влагой атмосферы после синтеза. В основном идентифицированные фазы находились в соответствии с имеющимися в литературе данными о фазовых равновесиях в рассматриваемых системах. Появление в некоторых образцах вторичных фаз, не являющихся равновесными при условиях синтеза, стало причиной для более длительной выдержки образцов в эффузионной камере при температурах выше 2000 К перед изучением термодинамических свойств и процессов испарения рассматриваемых систем масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Следует отметить, что данные о фазовых равновесиях в четырёхкомпонентных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ получены впервые и являются перспективными для практических приложений, поскольку в образцах №№ 17 (таблица 5) и №№ 22 (таблица 7) была идентифицирована только одна фаза твёрдого раствора со структурой пироклора, а в образцах №№ 16 (таблица 5) и №№ 21 (таблица 7)

2.4 Полуэмпирические методы расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах

Следует обратить внимание на то, что увеличение количества компонентов исследуемых систем, с одной стороны, даёт больше возможностей для достижения оптимального набора физико-химических свойств получаемых материалов, а с другой стороны, приводит к

значительному усложнению экспериментального изучения термодинамических свойств и процессов испарения. По этой причине, особую актуальность приобретает рассмотрение возможности расчёта исследуемых физико-химических свойств многокомпонентных систем по соответствующим данным в бинарных системах. В связи с этим одной из задач настоящей работы был расчёт избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами.

Известно большое количество полуэмпирических методов, позволяющих провести расчёт термодинамических свойств в трёхкомпонентных системах по соответствующим данным в бинарных системах [160]. Среди них немногие нашли применение для расчёта термодинамических свойств в оксидных системах. В целом предложено подразделять полуэмпирические методы на геометрические и полиномиальные [160–162]. Общее предположение, лежащее в основе полуэмпирических методов, заключается в том, что термодинамические свойства многокомпонентной системы определяются только парными взаимодействиями компонентов при пренебрежимо малых влияниях трёхкомпонентных и более сложных взаимодействий [162,163]. Принимается также, что каждая бинарная система вносит независимый вклад в интегральную термодинамическую величину многокомпонентной системы [162]. Различие между рассматриваемыми полуэмпирическими методами состоит только в методике учёта вкладов бинарных систем.

Из группы геометрических методов в настоящей работе использованы методы Колера [21] и Туа [22]. В этих подходах для расчёта избыточной энергии Гиббса трёхкомпонентной системы проводится взвешенное суммирование по одному значению избыточной энергии Гиббса из каждой бинарной системы. В качестве весов при суммировании используются функции мольных долей компонентов в рассматриваемой трёхкомпонентной системе согласно следующим уравнениям для метода Колера и метода Туа соответственно:

$$\Delta G_{ijk}^E = [\Delta G_{ij}^E]_{\frac{x_i}{x_j}} (x_i + x_j)^2 + [\Delta G_{ik}^E]_{\frac{x_i}{x_k}} (x_i + x_k)^2 + [\Delta G_{jk}^E]_{\frac{x_j}{x_k}} (x_j + x_k)^2, \quad (41)$$

$$\Delta G_{ijk}^E = \frac{x_i}{1-x_k} [\Delta G_{ik}^E]_{x_k} + \frac{x_j}{1-x_k} [\Delta G_{jk}^E]_{x_k} + (1-x_k)^2 [\Delta G_{ij}^E]_{\frac{x_i}{x_j}}, \quad (42)$$

где ΔG_{ijk}^E – избыточная энергия Гиббса в трёхкомпонентной системе ijk , Дж/моль;

$[\Delta G_{ij}^E]_{\frac{x_i}{x_j}}$ – избыточная энергия Гиббса в бинарной системе ij при том же соотношении

мольных долей компонентов i и j , что и в трёхкомпонентной системе, Дж/моль;

$[\Delta G_{ik}^E]_{x_k}$ – избыточная энергия Гиббса в бинарной системе ik при той же мольной доле компонента k , что и в трёхкомпонентной системе, Дж/моль;

Из уравнений (41) и (42) следует основное отличие методов Колера и Тупа. Метод Колера относится к числу симметричных полуэмпирических подходов, то есть в нём все бинарные системы рассматриваются равноценными и учитываются при расчёте ΔG_{ijk}^E трёхкомпонентной системы одинаково. Метод Тупа является асимметричным, что означает, что результат расчёта зависит от нумерации компонентов [160]. При использовании указанного метода один из компонентов (в уравнении (42) это компонент k) считается отличным от других, и вклады бинарных систем, в состав которых он входит, в термодинамическое свойство многокомпонентной системы учитываются не так, как в методе Колера. Выбор «особенного» компонента проводится при рассмотрении либо физико-химических свойств индивидуальных соединений (например, если в систему входят два оксида РЗЭ и оксид гафния, то целесообразно в качестве «особенного» выбрать HfO_2), либо термодинамических свойств бинарных систем. Так, если в бинарных системах ik и jk наблюдаются выраженные отклонения от идеального поведения, а система ij близка к идеальной или регулярной, то рекомендуется использовать для расчёта термодинамических свойств в трёхкомпонентной системе асимметричный метод и выбрать в качестве «особенного» компонент k [160,163,164].

Уравнения (41) и (42) свидетельствуют также о том, что для взвешенного суммирования при расчёте ΔG^E в трёхкомпонентной системе избыточные энергии Гиббса в бинарных системах выбираются либо при постоянных соотношениях мольных долей компонентов, соответствующих таковым в трёхкомпонентной системе, либо при постоянной мольной доле «особенного» компонента k (в методе Тупа). Этот подход обусловлен предположением о следующей концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в бинарной системе:

$$\Delta G_{ij}^E = \alpha_{ij} x'_i x'_j, \quad (43)$$

где α_{ij} – параметр, равный энергии образования в растворе двух молей пар разноимённых компонентов $i-j$ из одноимённых пар $i-i$ и $j-j$: $(i-i) + (j-j) = 2(i-j)$, Дж/моль;

x'_i – мольная доля компонента i в бинарной системе [163].

Для трёхкомпонентной системы величину избыточной энергии Гиббса рассматривают как сумму вкладов бинарных систем:

$$\Delta G_{ijk}^E = \alpha_{ij} x_i x_j + \alpha_{ik} x_i x_k + \alpha_{jk} x_j x_k. \quad (44)$$

Параметр α_{ij} зависит от соотношения концентраций компонентов в бинарной системе ij за исключением случая, когда указанная система описывается в рамках модели регулярных растворов [165]. В симметричном методе Колера принято, что α_{ij} не зависит от введения в

систему третьего компонента и сохраняет зависимость только от соотношения мольных долей компонентов i и j . Тогда α_{ij} и вклад ΔG_{ij}^E бинарной системы ij в значение ΔG^E трёхкомпонентной системы остаются неизменными на концентрационном сечении при постоянном соотношении $x_i/x_j = x'_i/x'_j$ от индивидуального компонента k до состава в бинарной системе ij , что и обуславливает вид уравнения (41), используемого в методе Колера [160,163].

В несимметричном методе Тупа принято другое рассмотрение при учёте вкладов бинарных систем. В случае сходства физико-химических свойств компонентов i и j , а также сильных взаимодействий в бинарных системах ik и jk , приводящих к выраженным отрицательным отклонениям от идеального поведения в них, можно предположить, что величины α_{ik} и α_{jk} изменяются незначительно при замене компонента i на j при постоянстве количества компонента k . Таким образом, вклады бинарных систем ik и jk в значение ΔG^E трёхкомпонентной системы неизменны при постоянной величине $x_k = x'_k$, что отражено в уравнении (42) для метода Тупа. Следует также отметить, что вид уравнения Тупа, включая весовые коэффициенты при энергиях Гиббса бинарных систем, может быть получен [160,163,164] в результате интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема для трёхкомпонентной системы по методу Даркена [166].

Необходимо обратить внимание на то, что И. Г. Виниченко, А. Н. Мариничев и М. П. Сусарев [167] впервые предложили расширить возможности метода Колера на четырёхкомпонентные системы и получили следующее соотношение для расчёта избыточной энергии Гиббса в четырёхкомпонентной системе ΔG_{ijkl}^E :

$$\begin{aligned} \Delta G_{ijkl}^E = & [\Delta G_{ij}^E]_{\frac{x_i}{x_j}} (x_i + x_j)^2 + [\Delta G_{ik}^E]_{\frac{x_i}{x_k}} (x_i + x_k)^2 + [\Delta G_{il}^E]_{\frac{x_i}{x_l}} (x_i + x_l)^2 + \\ & + [\Delta G_{jk}^E]_{\frac{x_j}{x_k}} (x_j + x_k)^2 + [\Delta G_{jl}^E]_{\frac{x_j}{x_l}} (x_j + x_l)^2 + [\Delta G_{kl}^E]_{\frac{x_k}{x_l}} (x_k + x_l)^2. \end{aligned} \quad (45)$$

К сожалению, в литературе не найдено информации о применении метода Тупа для расчёта ΔG^E в четырёхкомпонентных системах. По этой причине среди геометрических методов в настоящем исследовании для расчёта ΔG^E в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах использован только метод Колера.

В настоящей работе помимо геометрических полуэмпирических методов для расчёта избыточных энергий Гиббса в многокомпонентных системах использовались также полиномиальные подходы Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [24,25]. Эти методы основаны на полиномиальном представлении термодинамических свойств в бинарных системах. Следовательно, для применения методов Редлиха-Кистера и Вильсона сначала проводится

аппроксимация концентрационных зависимостей избыточных энергий Гиббса в бинарных системах соответствующими именованными полиномами:

$$\Delta G_{ij}^E = RTx_i x_j [B_{ij} + C_{ij}(x_i - x_j) + D_{ij}(x_i - x_j)^2 + \dots] \quad (46)$$

$$\Delta G_{ij}^E = RT(-x_i \ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) - x_j \ln(x_i \Lambda_{ji} + x_j)), \quad (47)$$

где B_{ij} , C_{ij} и D_{ij} – коэффициенты в уравнении Редлиха-Кистера;

Λ_{ij} и Λ_{ji} – коэффициенты в уравнении Вильсона.

Следует обратить внимание на следующие особенности приведённых уравнений Редлиха-Кистера и Вильсона. В случае идеального раствора все коэффициенты уравнения Редлиха-Кистера равны нулю $B_{ij} = C_{ij} = D_{ij} = 0$, а уравнения Вильсона равны единице $\Lambda_{ij} = \Lambda_{ji} = 1$. Уравнение Вильсона не позволяет проводить более подробную термодинамическую классификацию растворов, тогда как отличие коэффициентов в уравнении Редлиха-Кистера от нуля даёт возможность сделать определённые предположения о характере взаимодействия компонентов в растворе. Если коэффициент $B \neq 0$, то уравнение (46) соответствует концентрационной зависимости ΔG^E согласно модели регулярных растворов [165]. Считается [23,165], что такие растворы образуются компонентами, характеризующимися близкими молярными объёмами, отсутствием ассоциации (например, димеризации) и умеренным взаимодействием друг с другом. Минимум ΔG^E в этом случае приходится на состав системы с эквимолярным содержанием компонентов при $x_i = x_j = 0.5$. Если в уравнении (46) коэффициенты B_{ij} и C_{ij} отличны от нуля, то можно показать [168], что концентрационная зависимость ΔG^E формально соответствует модели субрегулярных растворов [169]. По мнению Редлиха и Кистера [23], отличие значения коэффициента C от нуля может быть вызвано сильным взаимодействием компонентов, приводящим к их ассоциации друг с другом, или значительным различием величин молярных объёмов компонентов. Привлечение коэффициента D_{ij} в дополнение к B_{ij} и C_{ij} оправданно только при обработке данных, полученных с высокой точностью. Авторы [23] отметили, что в пределах погрешностей обычных методик определения термодинамических свойств при изучении равновесий конденсированная фаза-пар целесообразно остановиться только на двух отличных от нуля коэффициентах B_{ij} и C_{ij} . На основе анализа массива экспериментальных данных и теоретического рассмотрения Редлиха и Кистер [23] связали ненулевое значение коэффициента D_{ij} с ассоциацией (например, димеризацией) одноимённых компонентов в растворе с самими собой, но не компонентов друг с другом. В связи с этим коэффициент D_{ij} был отличен от нуля при рассмотрении термодинамических свойств в системах бензол-циклогексан или метанол-гептан, в растворах которых известна ассоциация компонентов с самими собой.

После аппроксимации термодинамических свойств в бинарных системах уравнениями Редлиха-Кистера типа (46) избыточная энергия в трёхкомпонентной системе может быть рассчитана согласно следующему соотношению [23]:

$$\frac{\Delta G_{ijk}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{ij}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{ik}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{jk}^E}{RT} + x_i x_j x_k [D_0 + D_1(x_j - x_k) + D_2(x_k - x_i) + \dots], \quad (48)$$

где ΔG_{ij}^E , ΔG_{ik}^E , ΔG_{jk}^E – избыточные энергии Гиббса в бинарных системах, определяемые для любого состава трёхкомпонентной системы согласно уравнениям типа (46) только по данным для соответствующих бинарных систем, Дж/моль;

D_0 , D_1 и D_2 – коэффициенты, определяемые с привлечением данных для трёхкомпонентной системы.

Следовательно, уравнение (48) позволяет не только провести полуэмпирический расчёт ΔG^E в трёхкомпонентной системе исключительно по соответствующим данным в бинарных системах (при $D_0 = D_1 = D_2 = 0$), но и использовать имеющиеся данные в трёхкомпонентной системе при определении коэффициентов D_0 , D_1 и D_2 с целью получения согласованного термодинамического описания, объединяющего трёхкомпонентную и бинарные системы [23,160,164]. Ранее обе модификации метода Редлиха-Кистера использовались при исследовании термодинамических свойств в системе Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 [170,171].

Следует также обратить внимание на достоинства уравнения Вильсона (47) для бинарных систем, а затем обсудить возможность полуэмпирического расчёта термодинамических свойств в многокомпонентной системе по данным о равновесиях в бинарных системах с привлечением метода Вильсона. Известно [24,25], что коэффициенты A_{ij} и A_{ji} уравнения (47) связаны с энергетическими параметрами взаимодействия компонентов в растворе в рамках модели локального состава, а также учитывают различия в молярных объёмах компонентов:

$$\Lambda_{ij} = \frac{v_j}{v_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right), \quad (49)$$

где v_i и v_j – молярные объёмы индивидуальных компонентов i и j , м³/моль;

λ_{ij} и λ_{ii} – параметры, пропорциональные энергиям взаимодействия компонентов i и j , а также i и i соответственно, Дж/моль.

Разность $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ в уравнении (49) показывает, насколько энергия взаимодействия компонентов i и j отличается от энергии взаимодействия компонента i с собой. Отсюда очевидно, что $A_{ij} \neq A_{ji}$, кроме случая идеального раствора, для которого $A_{ij} = A_{ji} = 1$. Таким образом, коэффициент A_{ij} одновременно отражает энергетический фактор взаимодействия компонентов i и j , а также их стерические различия за счёт соотношения молярных объёмов.

Сопоставление величин разностей $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ для растворов, в которых один компонент остаётся неизменным, а в качестве второго компонента используются родственные соединения одного класса (например, гомологи органических веществ), позволяет сделать качественные выводы об изменении характера взаимодействий в растворе при систематическом изменении свойств второго компонента [25].

Другая особенность уравнения Вильсона, отмеченная в работе [25], связана с возможностью рассмотрения разности энергетических параметров $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ как не зависящей от температуры по крайней мере в «умеренном» температурном интервале. Это позволяет на основе только изотермических данных о ΔG_{ij}^E в изучаемой системе оценивать как значения активностей компонентов при температуре, отличной от экспериментальной, так и концентрационные зависимости энтальпии смешения (ΔH_{ij}) и избыточной энтропии (ΔS_{ij}^E):

$$\Delta H_{ij} = \frac{x_i x_j \Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} (\lambda_{ij} - \lambda_{ii}) + \frac{x_i x_j \Lambda_{ji}}{x_i \Lambda_{ji} + x_j} (\lambda_{ij} - \lambda_{jj}), \quad (50)$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{ij}^E = & R(x_i \ln(x_i + x_j \Lambda_{ij}) + x_j \ln(x_i \Lambda_{ji} + x_j)) + \\ & + \frac{x_i x_j \Lambda_{ij}}{x_i + x_j \Lambda_{ij}} \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})}{T} + \frac{x_i x_j \Lambda_{ji}}{x_i \Lambda_{ji} + x_j} \frac{(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})}{T}. \end{aligned} \quad (51)$$

После получения коэффициентов уравнения Вильсона (A_{ij} , A_{ji} , A_{ik} , A_{ki} , A_{jk} и A_{kj}) во всех бинарных системах ij , ik и jk избыточная энергия в трёхкомпонентной системе ijk может быть рассчитана согласно следующему соотношению [25] только по данным для бинарных систем:

$$\begin{aligned} \Delta G_{ijk}^E = & RT(-x_i \ln(x_i + x_j \Lambda_{ij} + x_k \Lambda_{ik}) - \\ & - x_j \ln(x_i \Lambda_{ji} + x_j + x_k \Lambda_{jk}) - x_k \ln(x_i \Lambda_{ki} + x_j \Lambda_{kj} + x_k)). \end{aligned} \quad (52)$$

Ранее метод Вильсона применялся для изучения термодинамических свойств в растворах органических веществ [24,25,172], водных растворах электролитов [173], металлических сплавах [161,162] и оксидных стеклообразующих системах [174]. Впервые возможность применения метода Вильсона для расчёта ΔG^E в многокомпонентных керамических системах на основе оксидов РЗЭ и гафния рассмотрена при подготовке настоящей работы [175].

2.5 Обобщённая решёточная теория ассоциированных растворов

Обобщённая решёточная теория ассоциированных растворов¹⁾ (теория Баркера, ОРТАР) предложена в работе [176] для расчёта термодинамических свойств растворов, в которых

¹⁾ Автор признателен к.х.н., в.н.с. А. Л. Шилову (ИХС РАН) за проведение оптимизации полученных значений термодинамических свойств в изученных четырёхкомпонентных системах на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов.

энергии взаимодействия соседних молекул зависят от их относительного расположения в пространстве. Структура раствора рассматривается в этом подходе в рамках квазирешёточного приближения. Каждая молекула занимает определённое количество узлов модельной решётки, причём энергия взаимодействия соседних молекул зависит от того, какими частями они контактируют друг с другом. Возможность применения подхода ОПТАР для анализа термодинамических свойств в оксидных системах была продемонстрирована ранее на примере систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [170,171], $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [177] и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [154].

Согласно рассматриваемой модели ОПТАР структурные единицы компонентов раствора A, B, C, \dots распределяются в узлах модельной решётки с определённым координационным числом z . Одна структурная единица занимает r_i узлов решётки, где $i = A, B, C, \dots$. Каждая структурная единица обладает контактными участками различного типа (μ, ν, \dots) , посредством которых она взаимодействует со структурными единицами, расположенными на соседних узлах решётки. Такие взаимодействия в рамках модели называются связями между структурными единицами компонентов. Число контактных участков $q_i z$ структурной единицы должно быть равно количеству соседних узлов решётки и определяться соотношением [176]:

$$q_i r = r_i z - 2r_i + 2. \quad (53)$$

В рамках квазихимического приближения после введения дополнительных переменных X_μ^i можно получить следующую систему из μ уравнений для каждого типа контактных участков:

$$X_\mu^i \sum_{j,\nu} \eta_{\mu\nu}^{ij} X_\nu^j = 0.5 Q_\mu^i x_i, \quad (54)$$

где $i, j = A, B, C, \dots$;

$\eta_{\mu\nu}^{ij}$ – модельный энергетический параметр взаимодействия контактных участков типа μ и ν структурных единиц i и j , связанный с энергией $U_{\mu\nu}^{ij}$ указанного взаимодействия соотношением

$$\eta_{\mu\nu}^{ij} = \exp\left(-\frac{U_{\mu\nu}^{ij}}{kT}\right);$$

Q_μ^i – число контактных участков типа μ структурной единицы i .

Решением системы (54) являются значения X_μ^i при заданном составе образца и энергетических параметрах взаимодействия $\eta_{\mu\nu}^{ij}$. Найденные значения X_μ^i позволяют рассчитать в рамках модели избыточные химические потенциалы компонентов в исследуемой системе.

$$\Delta\mu_i^E = RT[\sum_{\mu} Q_{\mu}^i \ln(\frac{X_{\mu}^i}{x_i X_{\mu}^{io}}) + r_i(0.5z - 1) \ln(\sum_j \frac{r_j X_j}{r_i})], \quad (55)$$

где X_{μ}^{io} – это значение X_{μ}^i при $x_i = 1$.

Таким образом, оптимизация экспериментально найденных термодинамических свойств в изучаемой системе в рамках подхода ОРТАР заключается в варьировании величины $\eta_{\mu\nu}^{ij}$ в системе уравнений (54), подстановке рассчитанных значений X_{μ}^i в уравнение (55) и сопоставлении модельных величин $\Delta\mu_i^E$ с экспериментальными данными. Методом последовательных приближений добиваются наилучшего соответствия рассчитанных и экспериментальных данных о $\Delta\mu_i^E$. Это позволяет определить оптимальный набор модельных параметров $\eta_{\mu\nu}^{ij}$, которые характеризуют особенности термодинамического описания изучаемой системы. В рамках модели также возможно рассчитать относительные доли связей различных типов как функции содержания компонентов системы, что даёт возможность оценить вклад различных взаимодействий между компонентами в отклонение от идеальности в исследуемой системе.

Модель ОРТАР может применяться как для оптимизации экспериментальных термодинамических величин, полученных в многокомпонентной системе, так и для расчёта значений термодинамических свойств в многокомпонентной системе по соответствующим данным только для бинарных систем. В настоящей работе использован второй вариант для расчёта активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса в образцах керамики на основе четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. При моделировании принято $z = 3$, $r_i = 2$ для любого i и в качестве структурных единиц модели – соответствующие оксиды, составляющие указанные системы, то есть $i = \text{La}_2\text{O}_3$ (или Sm_2O_3), Y_2O_3 , ZrO_2 , HfO_2 . Каждая структурная единица характеризовалась четырьмя контактными участками: два контактных участка ионов металла и два участка ионов кислорода. Энергии взаимодействия контактных участков металл-металл ($M\text{-}Me$) или кислород-кислород ($O\text{-}O$) были приняты равными нулю, а соответствующие энергетические параметры $\eta_{M\text{-}Me}^{ij}$ и $\eta_{O\text{-}O}^{ij}$ единице. Следовательно, при моделировании рассматривались только энергии связей $M\text{-}O\text{-}[Me]$, где Me в квадратных скобках соответствует иону металла во второй координационной сфере и Me может как совпадать, так и не совпадать с M . Подробности проведённого расчёта термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по данным для соответствующих бинарных систем приведены в работе [158].

3 Результаты изучения термодинамических свойств и процессов испарения в исследуемых системах

3.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены процессы испарения индивидуального La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (образец № 5, таблица 5) соответственно в температурных интервалах 1953-2333 К и 2190-2447 К. При энергии ионизирующих электронов 25 эВ в масс-спектрах пара над La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ были идентифицированы ионы LaO^+ и La^+ . Соотношение интенсивностей ионных токов LaO^+ к La^+ в масс-спектре пара над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ составило (12.7 ± 1.0) при температуре 2297 К и (8.4 ± 0.3) при температуре 2445 К. Для определения молекулярных предшественников указанных ионов были измерены энергии их появления в масс-спектрах пара над изучаемыми образцами методом исчезновения ионных токов. Энергия появления ионов LaO^+ составила 5.0 эВ, что в пределах экспериментальной погрешности (± 0.5 эВ) соответствовало энергии ионизации молекулярной формы пара LaO , равной (4.9 ± 0.1) эВ [178]. Энергия появления ионов La^+ (11.5 ± 0.5) превышала энергию ионизации атомарного La (5.577 эВ [178]), что свидетельствовало о происхождении указанных ионов в масс-спектрах пара над исследуемыми образцами в результате диссоциативной ионизации LaO . Таким образом, при температурах 1953-2333 К и 2190-2447 К соответственно над индивидуальным La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ основными молекулярными формами пара были LaO и O согласно уравнению (1).

Парциальные давления пара LaO над La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ определены методом сравнения ионных токов с использованием золота в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара [179] и интенсивностей LaO^+ в масс-спектрах пара над указанными образцами, приложение А. Получены следующие температурные зависимости парциальных давлений пара LaO над La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ соответственно в температурных интервалах 1953-2333 К и 2190-2447 К [155], рисунок 10:

$$\lg p^\circ(\text{LaO}, \text{Па}) = -\frac{30594 \pm 753}{T} + (13.5 \pm 0.4), \quad (56)$$

$$\lg p(\text{LaO}, \text{Па}) = -\frac{33770 \pm 2080}{T} + (14 \pm 6). \quad (57)$$

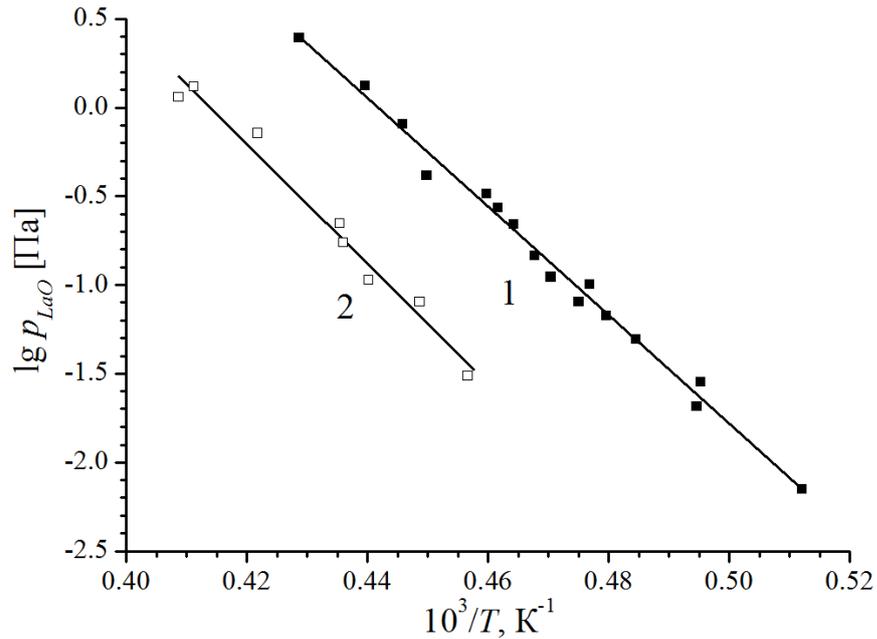


Рисунок 10 – Температурные зависимости десятичного логарифма парциальных давлений пара LaO над La_2O_3 (1) и $La_2Hf_2O_7$ (2) соответственно в температурных интервалах 1953-2333 К и 2190-2447 К согласно уравнениям (56) и (57), полученным в настоящей работе

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения системы $La_2O_3-HfO_2$ выполнено при температуре 2337 К при полном испарении образца № 10 согласно таблице 5 [156]. В масс-спектре пара над образцом № 10 при указанной температуре и энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы LaO^+ и La^+ с соотношением интенсивностей ионных токов, равным (9.9 ± 0.4) . Показано при измерении энергий появления указанных ионов, что основными молекулярными формами пара над рассматриваемой системой при температуре 2337 К являются LaO и O. Переход в газовую фазу HfO_2 наблюдался экспериментально только при температурах выше 2500 К.

Образец № 10 выдерживался при постоянной температуре 2337 К с одновременным измерением масс-спектров пара над ним. Отмечено, что по мере избирательного испарения La_2O_3 происходило уменьшение интенсивности ионного тока LaO^+ в масс-спектре пара над образцом № 10. Когда интенсивность LaO^+ уменьшилась более чем в сто раз от первоначальной величины, температура эффузионной камеры была увеличена до 2620 К. При этой температуре наблюдалось также испарение второго компонента HfO_2 в виде HfO и O согласно уравнению (14). Временная зависимость интенсивности ионного тока LaO^+ в масс-спектре пара над образцом системы $La_2O_3-HfO_2$ при температурах 2337 К и 2620 К представлена на рисунке 11.

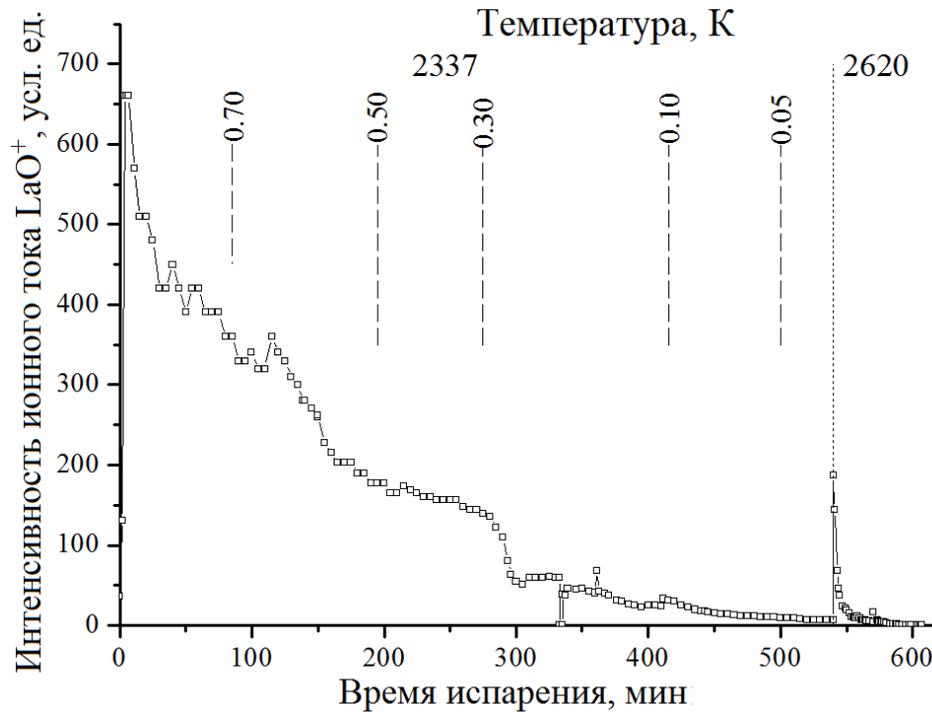


Рисунок 11 – Зависимость интенсивности ионных токов LaO^+ в масс-спектре пара над образцом в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ от времени испарения при температурах 2337 К и 2620 К [156]. Числа в верхней части рисунка обозначают мольные доли La_2O_3 в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения, оцененные методом полного изотермического испарения [149,151]

Парциальные давления пара LaO были определены при температуре 2337 К по уравнению (19) над составами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, образовавшимися вследствие избирательного испарения La_2O_3 из образца и оцененными методом полного изотермического испарения [149,151]. Парциальные давления атомарного O над системой $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К получены по уравнению (28). Концентрационные зависимости парциальных давлений пара LaO и O над составами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, определённые масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе при температуре 2337 К, приведены в таблице 9.

Таблица 9 – Парциальные давления молекулярных форм пара LaO и O (p_i), активности La₂O₃ в системе La₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе. Составы системы, полученные вследствие избирательного испарения La₂O₃ из образца № 10 (таблица 5), оценены методом полного изотермического испарения [149,151]. Таблица воспроизведена из работы [156]

Мольная доля La ₂ O ₃	p_{LaO} , Па	p_O , Па	$a_{La_2O_3}$
0.80±0.03	3.7±0.6	(5.9±0.9)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.79±0.03	4.0±0.6	(6.4±0.9)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.79±0.03	3.3±0.5	(5.3±0.7)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.78±0.03	3.5±0.5	(5.6±0.7)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.78±0.03	3.9±0.6	(6.2±0.9)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.77±0.03	4.0±0.6	(6.4±0.9)×10 ⁻¹	1.0±0.4
0.76±0.03	3.9±0.6	(6.2±0.9)×10 ⁻¹	1.0±0.4
0.76±0.03	3.6±0.4	(5.7±0.7)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.75±0.03	3.6±0.4	(5.9±0.6)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.74±0.03	3.2±0.4	(5.2±0.6)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.74±0.03	3.5±0.4	(5.6±0.6)×10 ⁻¹	1.0±0.3
0.73±0.03	3.2±0.4	(5.2±0.6)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.72±0.03	3.3±0.4	(5.3±0.6)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.72±0.03	3.3±0.4	(5.3±0.6)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.71±0.03	3.1±0.4	(5.0±0.6)×10 ⁻¹	(7±2)×10 ⁻¹
0.70±0.03	3.1±0.4	(5.0±0.6)×10 ⁻¹	(7±2)×10 ⁻¹
0.69±0.03	2.9±0.3	(4.6±0.6)×10 ⁻¹	(5±2)×10 ⁻¹
0.69±0.04	3.1±0.3	(5.0±0.4)×10 ⁻¹	(7±2)×10 ⁻¹
0.68±0.03	3.2±0.3	(5.2±0.4)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻¹
0.67±0.04	3.0±0.3	(4.9±0.4)×10 ⁻¹	(6±1)×10 ⁻¹
0.65±0.04	2.5±0.3	(4.0±0.4)×10 ⁻¹	(3.5±0.8)×10 ⁻¹
0.65±0.04	2.4±0.3	(3.8±0.4)×10 ⁻¹	(3.0±0.6)×10 ⁻¹
0.64±0.04	2.3±0.3	(3.7±0.4)×10 ⁻¹	(2.7±0.6)×10 ⁻¹
0.63±0.04	2.3±0.3	(3.7±0.4)×10 ⁻¹	(2.7±0.6)×10 ⁻¹
0.62±0.04	2.2±0.2	(3.6±0.4)×10 ⁻¹	(2.5±0.5)×10 ⁻¹
0.61±0.04	2.1±0.2	(3.3±0.4)×10 ⁻¹	(2.0±0.4)×10 ⁻¹
0.61±0.04	1.9±0.2	(3.1±0.4)×10 ⁻¹	(1.6±0.4)×10 ⁻¹
0.60±0.04	1.8±0.2	(3.0±0.4)×10 ⁻¹	(1.4±0.3)×10 ⁻¹
0.59±0.04	1.5±0.2	(2.4±0.3)×10 ⁻¹	(8±2)×10 ⁻²
0.58±0.04	1.3±0.2	(2.1±0.3)×10 ⁻¹	(5±1)×10 ⁻²
0.57±0.04	1.2±0.2	(2.0±0.3)×10 ⁻¹	(4±1)×10 ⁻²
0.56±0.04	1.2±0.2	(1.9±0.3)×10 ⁻¹	(4±1)×10 ⁻²

Продолжение таблицы 9

Мольная доля La_2O_3	p_{LaO} , Па	p_{O} , Па	$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$
0.55±0.04	1.2±0.2	$(2.0±0.3) \times 10^{-1}$	$(4±1) \times 10^{-2}$
0.54±0.04	1.2±0.2	$(2.0±0.3) \times 10^{-1}$	$(4±1) \times 10^{-2}$
0.53±0.04	1.2±0.2	$(2.0±0.3) \times 10^{-1}$	$(4±1) \times 10^{-2}$
0.52±0.04	1.2±0.2	$(2.0±0.3) \times 10^{-1}$	$(4±1) \times 10^{-2}$
0.51±0.04	1.1±0.2	$(1.8±0.3) \times 10^{-1}$	$(3±1) \times 10^{-2}$
0.50±0.04	1.1±0.2	$(1.8±0.3) \times 10^{-1}$	$(3.0±0.9) \times 10^{-2}$
0.49±0.04	1.1±0.2	$(1.8±0.3) \times 10^{-1}$	$(3.0±0.9) \times 10^{-2}$
0.48±0.04	1.0±0.2	$(1.6±0.3) \times 10^{-1}$	$(2.4±0.7) \times 10^{-2}$
0.47±0.04	1.0±0.2	$(1.7±0.3) \times 10^{-1}$	$(2.5±0.8) \times 10^{-2}$
0.46±0.04	1.1±0.1	$(1.7±0.2) \times 10^{-1}$	$(2.9±0.6) \times 10^{-2}$
0.45±0.04	1.1±0.1	$(1.7±0.2) \times 10^{-1}$	$(2.7±0.6) \times 10^{-2}$
0.44±0.04	$(9±1) \times 10^{-1}$	$(1.5±0.2) \times 10^{-1}$	$(1.8±0.4) \times 10^{-2}$
0.43±0.04	$(9±1) \times 10^{-1}$	$(1.4±0.2) \times 10^{-1}$	$(1.7±0.4) \times 10^{-2}$
0.42±0.04	1.0±0.1	$(1.6±0.2) \times 10^{-1}$	$(2.2±0.5) \times 10^{-2}$
0.40±0.04	1.0±0.1	$(1.5±0.2) \times 10^{-1}$	$(2.0±0.4) \times 10^{-2}$
0.39±0.04	1.0±0.2	$(1.5±0.2) \times 10^{-1}$	$(2.0±0.4) \times 10^{-2}$
0.38±0.04	$(8±1) \times 10^{-1}$	$(1.2±0.2) \times 10^{-1}$	$(1.0±0.2) \times 10^{-2}$
0.36±0.04	$(8±1) \times 10^{-1}$	$(1.2±0.2) \times 10^{-1}$	$(1.0±0.2) \times 10^{-2}$
0.35±0.04	$(7±1) \times 10^{-1}$	$(1.2±0.2) \times 10^{-1}$	$(9±2) \times 10^{-3}$
0.34±0.04	$(7±1) \times 10^{-1}$	$(1.1±0.2) \times 10^{-1}$	$(8±2) \times 10^{-3}$
0.31±0.03	$(7±1) \times 10^{-1}$	$(1.1±0.2) \times 10^{-1}$	$(8±2) \times 10^{-3}$
0.29±0.03	$(7±1) \times 10^{-1}$	$(1.1±0.2) \times 10^{-1}$	$(7±2) \times 10^{-3}$
0.28±0.03	$(6±1) \times 10^{-1}$	$(1.0±0.2) \times 10^{-1}$	$(5±1) \times 10^{-3}$
0.26±0.03	$(5.5±0.9) \times 10^{-1}$	$(9±1) \times 10^{-2}$	$(3.7±0.8) \times 10^{-3}$
0.25±0.03	$(4.3±0.7) \times 10^{-1}$	$(7±1) \times 10^{-2}$	$(1.8±0.5) \times 10^{-3}$
0.25±0.03	$(3.4±0.6) \times 10^{-1}$	$(5.5±0.9) \times 10^{-2}$	$(9±2) \times 10^{-4}$
0.24±0.03	$(2.9±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.7±0.9) \times 10^{-2}$	$(6±2) \times 10^{-4}$
0.24±0.03	$(2.7±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.4±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.23±0.03	$(2.9±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.6±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.22±0.03	$(2.9±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.6±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.21±0.03	$(2.7±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.4±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.21±0.03	$(2.8±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.5±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.20±0.03	$(2.7±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.4±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.19±0.03	$(2.7±0.5) \times 10^{-1}$	$(4.4±0.8) \times 10^{-2}$	$(5±1) \times 10^{-4}$
0.19±0.03	$(2.6±0.3) \times 10^{-1}$	$(4.2±0.5) \times 10^{-2}$	$(4.1±0.9) \times 10^{-4}$
0.19±0.03	$(2.3±0.3) \times 10^{-1}$	$(3.7±0.5) \times 10^{-2}$	$(2.8±0.6) \times 10^{-4}$
0.19±0.03	$(2.6±0.4) \times 10^{-1}$	$(4.2±0.6) \times 10^{-2}$	$(4.0±0.9) \times 10^{-4}$
0.18±0.02	$(2.5±0.4) \times 10^{-1}$	$(4.1±0.6) \times 10^{-2}$	$(3.6±0.8) \times 10^{-4}$

Продолжение таблицы 9

Мольная доля La_2O_3	p_{LaO} , Па	p_{O} , Па	$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$
0.17±0.02	$(2.7±0.4)×10^{-1}$	$(4.4±0.6)×10^{-2}$	$(5±1)×10^{-4}$
0.17±0.02	$(2.5±0.3)×10^{-1}$	$(4.0±0.5)×10^{-2}$	$(3.5±0.8)×10^{-4}$
0.16±0.02	$(2.5±0.3)×10^{-1}$	$(4.0±0.5)×10^{-2}$	$(3.6±0.8)×10^{-4}$
0.15±0.02	$(2.5±0.4)×10^{-1}$	$(4.0±0.6)×10^{-2}$	$(4±1)×10^{-4}$
0.15±0.02	$(2.3±0.4)×10^{-1}$	$(3.6±0.6)×10^{-2}$	$(2.6±0.8)×10^{-4}$
0.15±0.02	$(2.3±0.4)×10^{-1}$	$(3.7±0.6)×10^{-2}$	$(2.7±0.8)×10^{-4}$
0.14±0.02	$(2.0±0.3)×10^{-1}$	$(3.1±0.4)×10^{-2}$	$(1.7±0.4)×10^{-4}$
0.13±0.02	$(1.8±0.2)×10^{-1}$	$(3.0±0.4)×10^{-2}$	$(1.4±0.3)×10^{-4}$
0.13±0.02	$(1.9±0.2)×10^{-1}$	$(3.0±0.3)×10^{-2}$	$(1.5±0.3)×10^{-4}$
0.13±0.02	$(1.8±0.2)×10^{-1}$	$(2.9±0.3)×10^{-2}$	$(1.4±0.3)×10^{-4}$
0.12±0.02	$(1.8±0.2)×10^{-1}$	$(2.9±0.3)×10^{-2}$	$(1.3±0.3)×10^{-4}$
0.12±0.02	$(1.6±0.2)×10^{-1}$	$(2.6±0.3)×10^{-2}$	$(9±2)×10^{-5}$
0.11±0.02	$(1.5±0.2)×10^{-1}$	$(2.5±0.3)×10^{-2}$	$(8±2)×10^{-5}$
0.11±0.02	$(1.5±0.2)×10^{-1}$	$(2.4±0.3)×10^{-2}$	$(8±2)×10^{-5}$
0.11±0.02	$(1.6±0.3)×10^{-1}$	$(2.6±0.4)×10^{-2}$	$(1.0±0.2)×10^{-4}$
0.10±0.02	$(1.5±0.3)×10^{-1}$	$(2.5±0.4)×10^{-2}$	$(8±2)×10^{-5}$
0.10±0.01	$(1.5±0.2)×10^{-1}$	$(2.4±0.4)×10^{-2}$	$(7±2)×10^{-5}$
0.09±0.01	$(1.3±0.2)×10^{-1}$	$(2.0±0.3)×10^{-2}$	$(5±1)×10^{-5}$
0.09±0.01	$(1.6±0.2)×10^{-1}$	$(2.5±0.3)×10^{-2}$	$(9±2)×10^{-5}$
0.08±0.01	$(1.3±0.2)×10^{-1}$	$(2.2±0.3)×10^{-2}$	$(5±1)×10^{-5}$
0.08±0.01	$(1.2±0.2)×10^{-1}$	$(1.8±0.2)×10^{-2}$	$(3.5±0.8)×10^{-5}$
0.08±0.01	$(1.2±0.2)×10^{-1}$	$(1.8±0.2)×10^{-2}$	$(3.5±0.8)×10^{-5}$
0.08±0.01	$(1.0±0.1)×10^{-1}$	$(1.7±0.2)×10^{-2}$	$(2.6±0.6)×10^{-5}$
0.07±0.01	$(1.0±0.1)×10^{-1}$	$(1.6±0.2)×10^{-2}$	$(2.2±0.8)×10^{-5}$
0.07±0.01	$(9±1)×10^{-2}$	$(1.5±0.2)×10^{-2}$	$(1.8±0.5)×10^{-5}$
0.07±0.01	$(1.0±0.1)×10^{-1}$	$(1.6±0.2)×10^{-2}$	$(2.1±0.6)×10^{-5}$
0.07±0.01	$(9±1)×10^{-2}$	$(1.5±0.2)×10^{-2}$	$(1.7±0.5)×10^{-5}$
0.06±0.01	$(8±1)×10^{-2}$	$(1.4±0.2)×10^{-2}$	$(1.4±0.4)×10^{-5}$
0.061±0.009	$(8±1)×10^{-2}$	$(1.3±0.2)×10^{-2}$	$(1.3±0.4)×10^{-5}$
0.058±0.009	$(7.9±0.9)×10^{-2}$	$(1.3±0.1)×10^{-2}$	$(1.1±0.2)×10^{-5}$
0.056±0.009	$(7.7±0.9)×10^{-2}$	$(1.2±0.1)×10^{-2}$	$(1.0±0.2)×10^{-5}$
0.054±0.008	$(7.4±0.9)×10^{-2}$	$(1.2±0.1)×10^{-2}$	$(9±2)×10^{-6}$
0.052±0.008	$(7.0±0.8)×10^{-2}$	$(1.1±0.1)×10^{-2}$	$(8±2)×10^{-6}$
0.050±0.008	$(6.0±0.8)×10^{-2}$	$(1.0±0.1)×10^{-2}$	$(5±1)×10^{-6}$
0.048±0.008	$(5.5±0.7)×10^{-2}$	$(9±1)×10^{-3}$	$(3.7±0.8)×10^{-6}$
0.046±0.007	$(5.8±0.7)×10^{-2}$	$(9±1)×10^{-3}$	$(4±1)×10^{-6}$
0.045±0.007	$(5.2±0.6)×10^{-2}$	$(8±1)×10^{-3}$	$(3.2±0.7)×10^{-6}$
0.043±0.007	$(4.7±0.6)×10^{-2}$	$(7.6±0.9)×10^{-3}$	$(2.4±0.6)×10^{-6}$

Продолжение таблицы 9

Мольная доля La_2O_3	p_{LaO} , Па	p_{O} , Па	$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$
0.042 ± 0.007	$(4.5 \pm 0.6) \times 10^{-2}$	$(7.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(2.1 \pm 0.5) \times 10^{-6}$
0.040 ± 0.006	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
0.039 ± 0.006	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.9) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-6}$
0.038 ± 0.006	$(4.4 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$(7.0 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	$(1.9 \pm 0.5) \times 10^{-6}$

Следует отметить, что погрешности составов конденсированной фазы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, образовавшихся вследствие избирательного испарения La_2O_3 из образца № 10 (согласно таблице 5), оценены с привлечением погрешностей интенсивности ионного тока LaO^+ в масс-спектре пара над образцом. Для расчёта погрешностей составов были построены две зависимости I_{LaO^+} от времени испарения образца: одна из них на основе измеренных величин I_{LaO^+} , а другая соответствовала измеренным значениям I_{LaO^+} за вычетом их погрешностей. На основе двух указанных временных зависимостей методом полного изотермического испарения [149,151] оценены содержания La_2O_3 в конденсированной фазе системы в фиксированные моменты испарения образца № 10. В качестве погрешностей мольных долей La_2O_3 принята разность значений содержаний La_2O_3 , соответствующих двум описанным временным зависимостям I_{LaO^+} . Полученные значения погрешностей мольных долей La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приведены в таблице 9. При этом очевидно, что найденные величины погрешностей составов конденсированной фазы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, образовавшихся вследствие избирательного испарения La_2O_3 , не учитывают возможность обогащения поверхности зёрен образца труднолетучим компонентом и вызванного этим снижения скорости испарения образца, а также отклонения химического состава глубины зёрен от состава поверхности.

Активности La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К определены методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнению (30) и представлены в таблице 9 и на рисунке 12.

3.2 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ выполнено впервые при температуре 2373 К при исследовании образцов № 1-5 согласно таблице 7 [153]. В масс-спектрах пара над указанными образцами выше температуры 2300 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы SmO^+ , Sm^+ и YO^+ . Для определения молекулярных предшественников указанных ионов были измерены энергии их появления в масс-спектрах пара над изучаемыми образцами методом исчезновения ионных

токов. Энергии появления ионов SmO^+ , Sm^+ и YO^+ составили соответственно 5.0 эВ, 5.2 эВ и 6.0 эВ, что в пределах экспериментальной погрешности (± 0.5 эВ) соответствовало энергиям ионизации молекулярных форм пара SmO , Sm и YO , равным соответственно (5.55 ± 0.1) эВ, (5.6437 ± 0.0006) эВ и (5.85 ± 0.15) эВ [178].

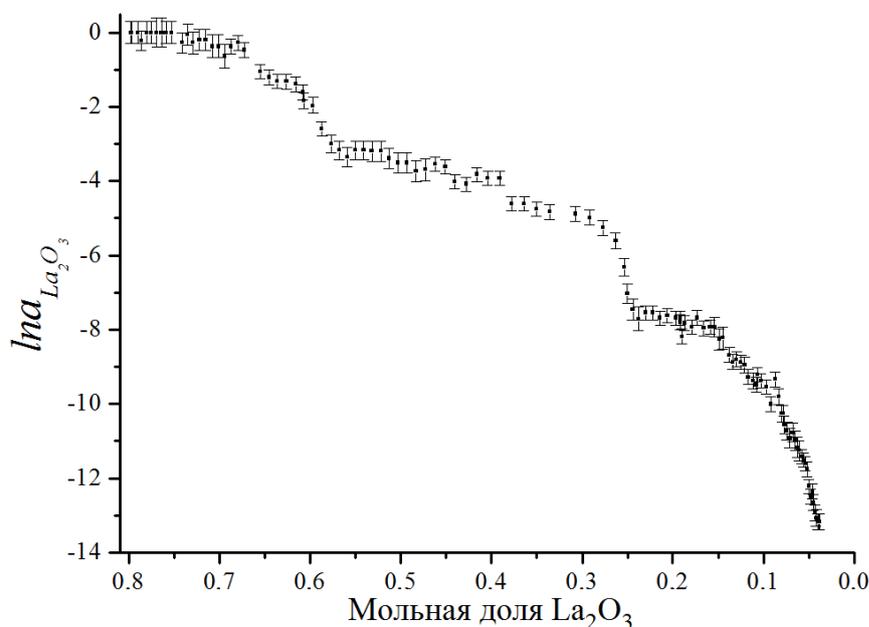


Рисунок 12 – Концентрационная зависимость натурального логарифма активностей La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К. Составы системы, полученные вследствие избирательного испарения La_2O_3 из образца № 10 (таблица 5), оценены методом полного изотермического испарения [149,151]. Рисунок воспроизведён из [156]

Таким образом, выше температуры 2300 К основными молекулярными формами пара над изученными образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ были SmO , Sm , YO и O согласно уравнениям (4), (5) и (10). Однако известно, что при повышении энергии ионизирующих электронов вклад в интенсивность Sm^+ может вносить прямая ионизация атомарного самария и диссоциативная ионизация SmO . Для проверки этого обстоятельства были измерены соотношения интенсивностей ионных токов SmO^+ и Sm^+ ($I_{\text{SmO}^+}/I_{\text{Sm}^+}$) в масс-спектрах пара над образцами № 1-5 (таблица 7) при энергии ионизирующих электронов 25 эВ, при которой выполнено изучение термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, и 9 эВ, превышающей энергии ионизации SmO и Sm на 3-4 эВ. В случае энергии ионизации 9 эВ традиционно принимается предположение о пренебрежимо малом влиянии диссоциативной ионизации SmO на интенсивность ионного тока Sm^+ . Отмечено постоянство соотношения $I_{\text{SmO}^+}/I_{\text{Sm}^+}$ в масс-спектрах пара над изученными образцами при увеличении энергии ионизирующих электронов

до 25 эВ, что свидетельствовало о незначительном протекании процесса диссоциативной ионизации SmO и возможности использования измеренных интенсивностей ионных токов SmO^+ и Sm^+ для определения парциальных давлений пара SmO и Sm над образцами № 1-5 (таблица 7) по уравнению (19).

Парциальные давления молекулярных форм пара SmO, Sm и YO над образцами № 1-5 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ были определены при температуре 2373 К методом сравнения ионных токов по уравнению (19) с использованием индивидуального Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара. Температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над Sm_2O_3 приняты из работы [112]. В этом случае величины сечений ионизации SmO и Sm, а также коэффициентов конверсии вторичного электронного умножителя для ионов SmO^+ и Sm^+ сокращаются в числителе и знаменателе уравнения (19), что исключает внесение погрешностей этих величин в значения парциальных давлений пара SmO и Sm над исследованными образцами.

Образец № 1, содержащий 90 мол. % Sm_2O_3 и 10 мол. % Y_2O_3 , был также изучен методом полного изотермического испарения [149,151]. Были измерены временные зависимости интенсивностей ионных токов SmO^+ , Sm^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над образцом № 1 в процессе испарения образца при температурах 2373 К и 2587 К, рисунок 13. Это позволило оценить составы конденсированной фазы, образовавшиеся в результате избирательного испарения Sm_2O_3 из образца № 1, согласно уравнениям (21)-(23), а также концентрационные зависимости парциальных давлений пара SmO, Sm и YO по уравнению (20) для сопоставления с результатами, полученными методом сравнения ионных токов для образцов №№ 2-5. Парциальные давления атомарного O над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2373 К определены по уравнению (36). Полученные данные о парциальных давлениях молекулярных форм пара над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ сопоставлены в таблице 10. Как следует из приведённых данных, парциальные давления пара SmO, Sm и YO над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученные методами сравнения ионных токов, уравнение (19), и полного изотермического испарения, уравнение (20), соответствуют друг другу в пределах относительного отклонения, не превышающего 25 %, кроме состава при $x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = 0.1$.

Активности Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2373 К определены методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнению (35) и приведены в таблице 10. Значения активностей Sm_2O_3 свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при температуре 2373 К. Как и в случае парциальных давлений пара SmO, Sm и YO над образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, активности Sm_2O_3 были определены для образцов №№ 2-5 с известным начальным составом и для составов конденсированной фазы,

оцененных при полном изотермическом испарении образца № 1. Эти результаты сопоставлены в таблице 10. Как следует из данного сопоставления, величины активностей Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, определённые обоими методами, соответствуют друг другу в пределах экспериментальных погрешностей определения. Это позволило в дальнейшем при обсуждении результатов в подразделе 4.2.2 использовать только данные, полученные в результате полного изотермического испарения образца № 1.

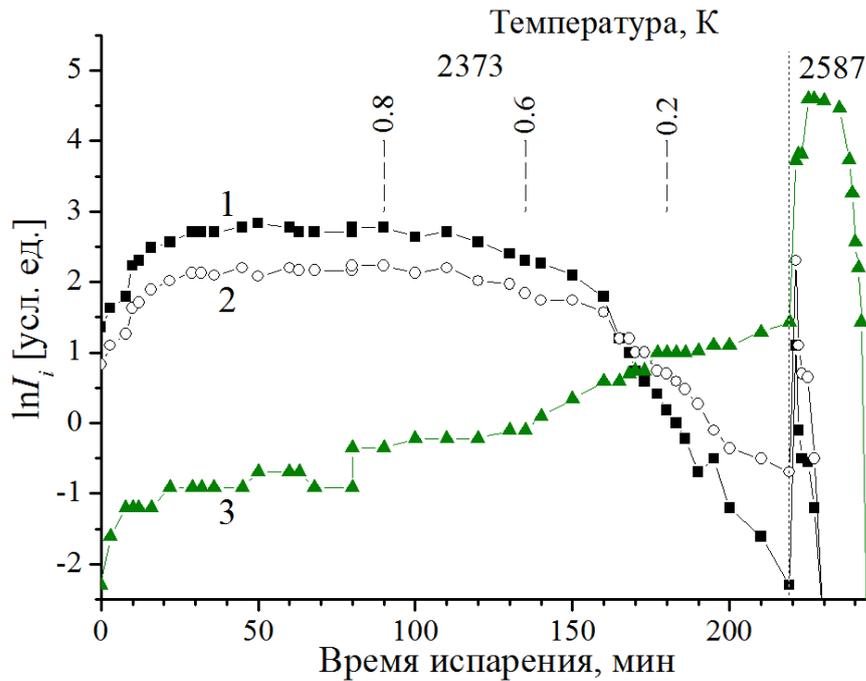


Рисунок 13 – Зависимость натурального логарифма интенсивностей ионных токов SmO^+ (1), Sm^+ (2) и YO^+ (3) в масс-спектрах пара над образцом № 1 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ от времени испарения при температурах 2373 К и 2587 К. Числа в верхней части рисунка обозначают мольные доли Sm_2O_3 в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения, оцененные методом полного изотермического испарения [149,151]

При этом необходимо отметить, что с уменьшением мольной доли Sm_2O_3 наблюдается увеличение относительного отклонения величин $a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$, найденных на основе полного изотермического испарения образца № 1 и напрямую в образцах №№ 2-5. Это проявляется в более высоких значениях $a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ в образцах №№ 2-5 по сравнению с результатами, найденными на основе полного изотермического испарения образца № 1, по мере уменьшения содержания Sm_2O_3 . Одна из причин увеличения отклонения величин парциальных давлений молекулярных форм пара и активностей Sm_2O_3 , найденных в образцах №№ 2-5 и в результате полного изотермического испарения образца № 1, может быть связана с обеднением поверхности зёрен испаряющегося образца легколетучим компонентом, падением скорости испарения образца и,

следовательно, уменьшением получаемых экспериментально значений термодинамических свойств. Указанный эффект обеднения поверхности образца при полном изотермическом испарении более подробно обсуждается далее в подразделе 4.2.1.

Таблица 10 – Парциальные давления молекулярных форм пара SmO, Sm и YO (p_i) над системой Sm₂O₃-Y₂O₃, полученные методом полного изотермического испарения [149,151] и методом сравнения ионных токов (отмечены символом «*»), а также активности Sm₂O₃ (a_{Sm2O3}) в рассматриваемой системе при температуре 2373 К. Парциальные давления атомарного кислорода и активности Sm₂O₃ в системе Sm₂O₃-Y₂O₃ определены соответственно по уравнениям (36) и (35). Составы системы, образовавшиеся вследствие избирательного испарения Sm₂O₃ из образца № 1 (таблица 7), оценены методом полного изотермического испарения [149,151]. Таблица воспроизведена из работы [153]

Мольная доля		p_i , Па				a_{Sm2O3}	a_{Sm2O3}^{**}
Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	SmO	Sm	YO	O		
0.87	0.13	2.9×10 ^{-1*}	9.4×10 ^{-2*}	1.8×10 ^{-3*}	1.0×10 ^{-1*}	-	-
0.87	0.13	3.3×10 ⁻¹	1.1×10 ⁻¹	1.5×10 ⁻³	7.8×10 ⁻²	(6.4±1.9)×10 ⁻¹	-
0.80	0.20	3.1×10 ⁻¹	1.1×10 ⁻¹	2.3×10 ⁻³	7.5×10 ⁻²	(5.5±1.6)×10 ⁻¹	-
0.71	0.29	2.9×10 ⁻¹	9.9×10 ⁻²	2.6×10 ⁻³	6.9×10 ⁻²	(4.1±1.2)×10 ⁻¹	-
0.70	0.30	2.2×10 ^{-1*}	8.6×10 ^{-2*}	3.4×10 ^{-3*}	8.9×10 ^{-2*}	-	(3.3±0.4)×10 ⁻¹
0.60	0.40	2.1×10 ⁻¹	7.7×10 ⁻²	3.1×10 ⁻³	7.1×10 ⁻²	(2.3±0.7)×10 ⁻¹	-
0.50	0.50	1.7×10 ^{-1*}	7.0×10 ^{-2*}	5.0×10 ^{-3*}	9.1×10 ^{-2*}	(1.5±0.4)×10 ⁻¹	(2.1±0.3)×10 ⁻¹
0.47	0.53	1.6×10 ⁻¹	6.8×10 ⁻²	4.5×10 ⁻³	6.3×10 ⁻²	(1.3±0.4)×10 ⁻¹	-
0.33	0.67	9.5×10 ⁻²	4.9×10 ⁻²	5.7×10 ⁻³	5.0×10 ⁻²	(3.8±1.1)×10 ⁻²	-
0.30	0.70	1.1×10 ^{-1*}	5.2×10 ^{-2*}	5.9×10 ^{-3*}	6.8×10 ^{-2*}	(1.7±0.5)×10 ⁻²	(5.3±1.1)×10 ⁻²
0.25	0.75	4.1×10 ⁻²	3.2×10 ⁻²	7.1×10 ⁻³	3.3×10 ⁻²	(4.5±1.3)×10 ⁻³	-
0.18	0.82	1.8×10 ⁻²	2.0×10 ⁻²	8.7×10 ⁻³	2.3×10 ⁻²	(6.2±1.8)×10 ⁻⁴	-
0.12	0.88	6.9×10 ⁻³	9.7×10 ⁻³	1.4×10 ⁻²	1.8×10 ⁻²	(1.1±0.3)×10 ⁻⁴	-
0.10	0.90	5.9×10 ^{-2*}	4.2×10 ^{-2*}	9.6×10 ^{-3*}	4.4×10 ^{-2*}	(7±2)×10 ⁻⁵	(6.7±1.0)×10 ⁻³

* Результаты, полученные для образцов №№ 1-5 (таблица 7) методом сравнения ионных токов.
 ** Значения a_{Sm2O3} в рассматриваемой системе, определённые при изучении исходных составов образцов №№ 2-5.

3.3 Система Sm₂O₃-HfO₂

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения системы Sm₂O₃-HfO₂ выполнено впервые при температуре 2373 К при исследовании образцов № 6-8 согласно

таблице 7 [153]. В масс-спектрах пара над указанными образцами выше температуры 2300 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ . Как и ранее в случае образцов системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, показано, что указанные ионы являлись продуктами прямой ионизации соответствующих молекулярных форм пара SmO и Sm . Таким образом, выше температуры 2300 К основными молекулярными формами пара над изученными образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были SmO , Sm и O согласно уравнениям (4) и (5). Переход HfO_2 в газовую фазу в виде молекулярных форм HfO и O согласно уравнению (14) наблюдался только при температурах выше 2500 К.

Парциальные давления молекулярных форм пара SmO и Sm над образцами № 6-8 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были определены при температуре 2373 К методом сравнения ионных токов по уравнению (19) с использованием индивидуального Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара. Температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над Sm_2O_3 приняты из работы [112]. Образец № 6, содержащий 90 мол. % Sm_2O_3 и 10 мол. % HfO_2 , был также изучен методом полного изотермического испарения [149,151], рисунок 14. Это позволило оценить составы конденсированной фазы, образовавшиеся в результате избирательного испарения Sm_2O_3 из образца № 6, согласно уравнениям (21)-(23), а также концентрационные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ по уравнению (20) для сопоставления с результатами, полученными методом сравнения ионных токов. Парциальные давления атомарного O при температуре 2373 К в обоих случаях определены по уравнению (36). Полученные данные о парциальных давлениях молекулярных форм пара над образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ сопоставлены в таблице 11. Как следует из приведённых данных, парциальные давления пара SmO и Sm над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, полученные методами сравнения ионных токов, уравнение (19), и полного изотермического испарения, уравнение (20), соответствуют друг другу в пределах относительного отклонения, не превышающего 36 %.

Изучены также температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над образцом № 8 согласно таблице 7, соответствующим гафнату самария $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Значения парциальных давлений пара SmO и Sm над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ определены методом сравнения ионных токов с использованием Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара [112] и интенсивностей SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над образцом № 8, приложение Б. Получены следующие температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в температурном интервале 2222-2650 К [153]:

$$\lg p(\text{SmO}, \text{Па}) = -\frac{25217 \pm 1000}{T} + (9.5 \pm 0.3), \quad (58)$$

$$\lg p(Sm, Па) = -\frac{26345 \pm 760}{T} + (9.7 \pm 0.2). \quad (59)$$

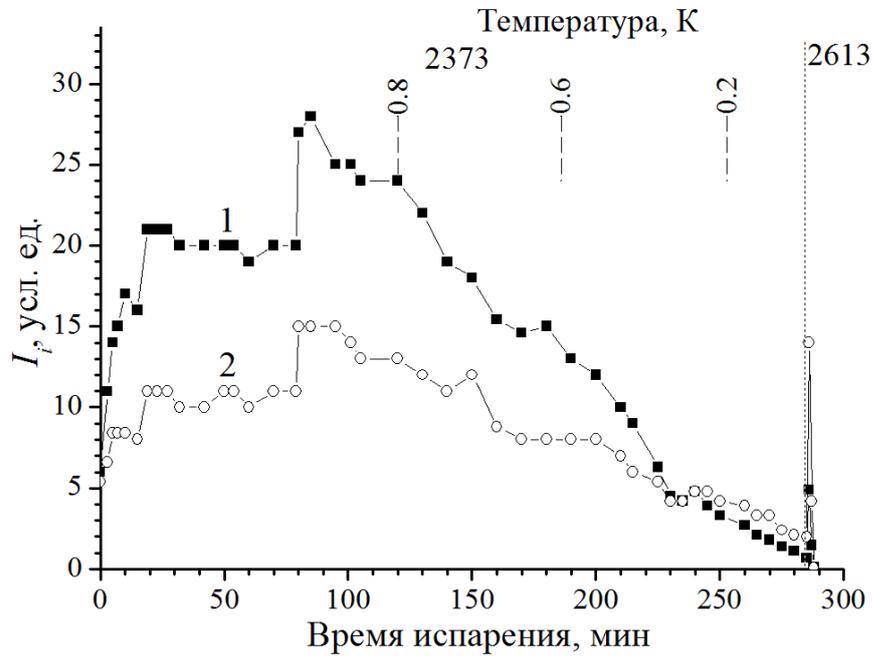


Рисунок 14 – Зависимость интенсивностей ионных токов SmO^+ (1) и Sm^+ (2) в масс-спектрах пара над образцом № 6 (таблица 7) в системе $Sm_2O_3-HfO_2$ от времени испарения при температурах 2373 К и 2613 К. Числа в верхней части рисунка обозначают мольные доли Sm_2O_3 в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения, оцененные методом полного изотермического испарения [149,151]

Активности Sm_2O_3 в системе $Sm_2O_3-HfO_2$ при температуре 2373 К определены методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнению (35) и приведены в таблице 11. Значения активностей Sm_2O_3 свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе при температуре 2373 К. Как в случае парциальных давлений пара SmO и Sm над образцами системы $Sm_2O_3-HfO_2$, активности Sm_2O_3 были определены для образцов №№ 7 и 8 с известным начальным составом, а также для составов конденсированной фазы, оцененных при полном испарении образца № 6. Эти результаты сопоставлены в таблице 11. Как следует из данного сопоставления, величины активностей Sm_2O_3 в образцах №№ 7 и 8 системы $Sm_2O_3-HfO_2$ характеризуются более высокими значениями, чем $a_{Sm_2O_3}$, найденные на основе полного испарения образца № 6.

Таблица 11 – Парциальные давления молекулярных форм пара SmO и Sm (p_i) над системой Sm₂O₃-HfO₂, полученные методом полного изотермического испарения [149,151] и методом сравнения ионных токов (отмечены символом «*»), и активности Sm₂O₃ (a_{Sm2O3}) в рассматриваемой системе при температуре 2373 К. Парциальные давления атомарного кислорода и активности Sm₂O₃ в системе Sm₂O₃-HfO₂ определены соответственно по уравнениям (36) и (35). Составы системы, образовавшиеся вследствие избирательного испарения Sm₂O₃ из образца № 6 (таблица 7), оценены методом полного изотермического испарения [149,151]. Таблица воспроизведена из работы [153]

Мольная доля		p_i , Pa			a_{Sm2O3}	a_{Sm2O3}^{**}
Sm ₂ O ₃	HfO ₂	SmO	Sm	O		
0.87	0.13	$2.8 \times 10^{-1*}$	$9.2 \times 10^{-2*}$	$1.0 \times 10^{-1*}$	-	-
0.87	0.13	4.3×10^{-1}	1.4×10^{-1}	4.3×10^{-2}	$(5.9 \pm 1.2) \times 10^{-1}$	-
0.82	0.18	3.7×10^{-1}	1.2×10^{-1}	4.1×10^{-2}	$(4.2 \pm 0.8) \times 10^{-1}$	-
0.76	0.24	3.1×10^{-1}	1.0×10^{-1}	4.1×10^{-2}	$(3.0 \pm 0.6) \times 10^{-1}$	-
0.71	0.29	2.6×10^{-1}	9.5×10^{-2}	3.8×10^{-2}	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-1}$	-
0.62	0.38	2.2×10^{-1}	7.3×10^{-2}	4.1×10^{-2}	$(1.5 \pm 0.3) \times 10^{-1}$	-
0.50	0.50	$1.7 \times 10^{-1*}$	$6.8 \times 10^{-2*}$	$8.6 \times 10^{-2*}$	-	$(1.9 \pm 0.4) \times 10^{-1}$
0.47	0.53	1.6×10^{-1}	6.4×10^{-2}	3.4×10^{-2}	$(6.6 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	-
0.33	0.67	$6.7 \times 10^{-2*}$	$3.9 \times 10^{-2*}$	$6.3 \times 10^{-2*}$	-	$(2.1 \pm 0.8) \times 10^{-2}$
0.32	0.68	7.5×10^{-2}	4.1×10^{-2}	2.4×10^{-2}	$(1.1 \pm 0.2) \times 10^{-2}$	-
0.23	0.77	5.0×10^{-2}	3.7×10^{-2}	2.2×10^{-2}	$(4.0 \pm 0.8) \times 10^{-3}$	-
0.12	0.88	3.0×10^{-2}	2.8×10^{-2}	2.0×10^{-2}	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-3}$	-
0.05	0.95	1.4×10^{-2}	1.7×10^{-2}	1.6×10^{-2}	$(2.8 \pm 0.6) \times 10^{-4}$	-
<p>* Результаты, полученные для образцов №№ 6-8 (таблица 7) методом сравнения ионных токов. ** Значения a_{Sm2O3} в рассматриваемой системе, определённые при изучении исходных составов образцов №№ 7 и 8.</p>						

3.4 Система La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ выполнено впервые при температуре 2337 К при исследовании образцов № 1-4, 6-9, 11-15 согласно таблице 5 [157]. В масс-спектрах пара над указанными образцами при температуре 2337 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы LaO⁺ и YO⁺, рисунок 15. Ионы, содержащие гафний, в масс-спектрах пара над исследованными образцами при указанной температуре не наблюдались. Как и ранее в подразделах 3.1-3.3, при измерении энергий появления идентифицированных ионов показано, что они являлись

продуктами прямой ионизации соответствующих молекулярных форм пара LaO и YO. Таким образом, при температуре 2337 К наблюдалось избирательное испарение La_2O_3 и Y_2O_3 из изученных образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с образованием молекулярных форм пара LaO, YO и O в соответствии с уравнениями (1) и (10).

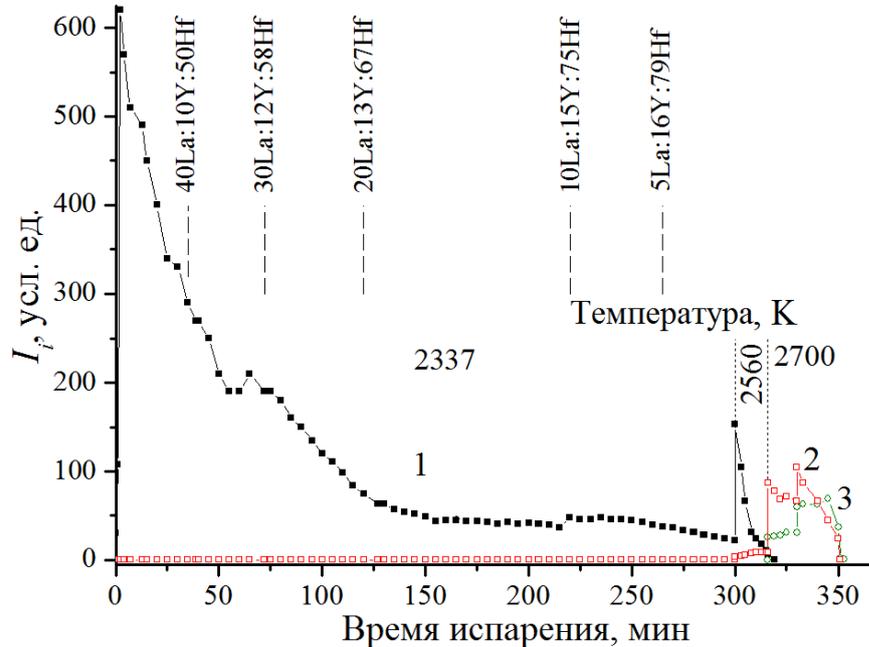


Рисунок 15 – Зависимость интенсивностей ионных токов LaO^+ (1), YO^+ (2) и HfO^+ (3) в масс-спектрах пара над образцом № 6 (таблица 5) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ от времени испарения при температурах 2337 К, 2560 К и 2700 К. Числа в верхней части рисунка соответствуют мольным долям компонентов в конденсированной фазе образца, оцененным методом полного изотермического испарения [149,151] в фиксированный момент испарения: La, Y и Hf отвечают соответственно La_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 . Рисунок воспроизведён из работы [157]

В масс-спектрах пара над всеми изученными образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ измерены временные зависимости интенсивностей ионных токов LaO^+ и YO^+ при температуре 2337 К. Соответствующие зависимости в масс-спектре пара над образцом № 6 представлены на рисунке 15. Методом полного испарения [149,151] оценены изменения содержаний компонентов в конденсированной фазе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в результате избирательного испарения La_2O_3 и Y_2O_3 из исследованных образцов. Полученные данные визуализированы на треугольнике Гиббса-Розебома, рисунок 16. Парциальные давления пара LaO и YO при температуре 2337 К определены по уравнению (19) с использованием золота [179] в качестве внутреннего стандарта не только над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ исходного состава, но и над составами конденсированной фазы, образованными в результате избирательного

испарения La_2O_3 и Y_2O_3 . Следует отметить, что определение парциальных давлений атомарного кислорода O проводилось по следующему соотношению, аналогичному уравнению (28) (уравнение Герца-Кнудсена, модифицированное Цайфертом):

$$p_{\text{O}} = 0.5 p_{\text{LaO}} \sqrt{\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{LaO}}}} + 0.5 p_{\text{YO}} \sqrt{\frac{M_{\text{O}}}{M_{\text{YO}}}}. \quad (60)$$

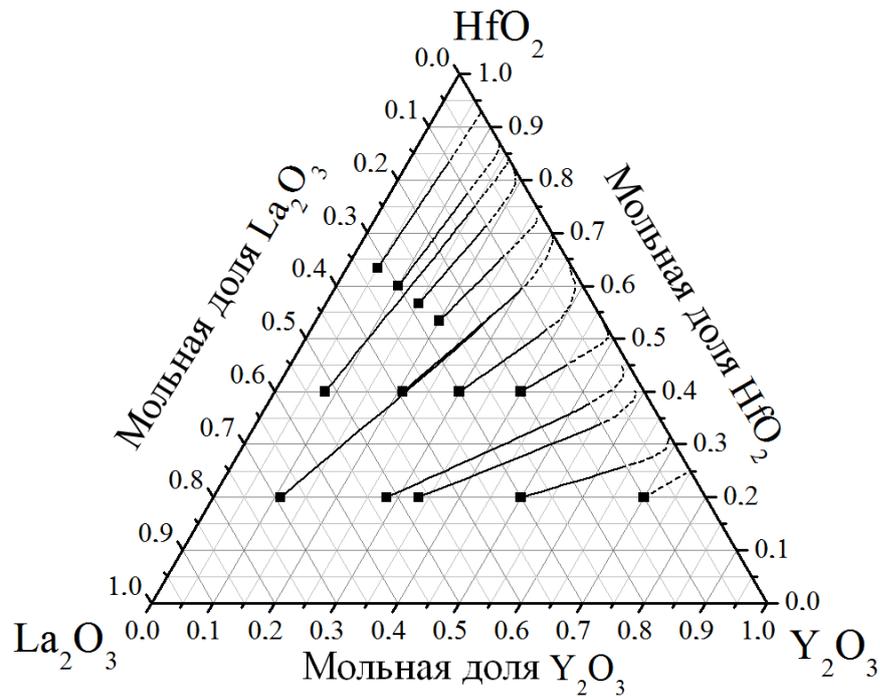


Рисунок 16 – Направления изменения содержаний компонентов в конденсированной фазе изученных образцов в системе La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 вследствие избирательного испарения La_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 2337 К. Чёрные квадраты соответствуют исходным составам образцов. Линии отвечают направлениям изменения содержаний оксидов в конденсированной фазе при изотермической выдержке образцов при температуре 2337 К, оцененным методом полного изотермического испарения [149,151]. Рисунок воспроизведён из работы [157]

Полученные результаты для исходных составов образцов № 1-4, 6-9, 11-15 приведены в таблице 12, а для остальных составов в таблицах В.1-В.13 в приложении В. Как следует из анализа изотерм испарения изученных образцов, пример которой для образца № 6 представлен на рисунке 15, величины парциальных давлений молекулярной формы пара LaO постепенно уменьшались, а значения парциальных давлений пара YO оставались неизменными или изменялись в пределах одного порядка величины в процессе изотермического испарения исследованных образцов при температуре 2337 К. Скорости испарения образцов № 1-4, 6-9, 11-15 определены на основе найденных в настоящей работе значений парциальных давлений пара

LaO, YO и O по уравнению Герца-Кнудсена (20), из которого выражено соотношение q_i/t , отвечающее скорости испарения образца в виде молекулярной формы пара i :

$$\frac{q_i}{t} = p_i s L \sqrt{\frac{M_i}{2\pi RT}} \quad (61)$$

Таблица 12 – Парциальные давления молекулярных форм пара LaO, YO и O (p_i) над образцами №№ 1-4, 6-9, 11-15 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образцов (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К [157]

№№ образца	Содержание оксидов, мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин ± 7 %	a_i	
	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO ± 7 %	YO ± 30 %	O ± 7 %		La ₂ O ₃ ± 20 %	Y ₂ O ₃ ± 50 %
1	31.7	5.0	63.3	1.0	1.6×10^{-3}	1.7×10^{-1}	52	2.4×10^{-2}	2.0×10^{-1}
2	30.0	10.0	60.0	1.5	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-1}	75	1.1×10^{-1}	5.8×10^{-1}
3	28.3	15.0	56.7	9.6×10^{-1}	2.2×10^{-3}	1.6×10^{-1}	48	4.6×10^{-2}	3.8×10^{-1}
4	26.7	20.0	53.3	8.3×10^{-1}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-1}	41	2.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}
6	51.8	8.2	40.0	2.3	1.5×10^{-3}	3.7×10^{-1}	115	2.5×10^{-1}	3.9×10^{-1}
7	39.2	20.8	40.0	1.5	3.9×10^{-3}	2.4×10^{-1}	74	3.9×10^{-2}	1.0
8	30.0	30.0	40.0	7.9×10^{-1}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-1}	41	1.6×10^{-1}	2.0×10^{-1}
9	20.0	40.0	40.0	1.3	5.3×10^{-3}	2.0×10^{-1}	63	5.5×10^{-2}	1.0
11	69.1	10.9	20.0	1.8	3.1×10^{-3}	2.9×10^{-1}	89	1.9×10^{-1}	1.0
12*	51.8	28.2	20.0	2.5	2.2×10^{-3}	4.0×10^{-1}	123	3.6×10^{-1}	1.5×10^{-1}
13	46.6	33.4	20.0	9.6×10^{-1}	2.3×10^{-3}	1.6×10^{-1}	48	1.5×10^{-1}	4.2×10^{-1}
14*	30.0	50.0	20.0	1.9	1.6×10^{-2}	3.1×10^{-1}	98	8.3×10^{-2}	6.3×10^{-1}
15	10.0	70.0	20.0	5.8×10^{-1}	5.6×10^{-3}	9.5×10^{-2}	29	1.4×10^{-2}	1.0

* В образцах №№ 12 и 14 активности Y₂O₃ определены методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении индивидуального Y₂O₃ в качестве стандарта из сравнительной ячейки сдвоенной эффузионной камеры. В остальных образцах активности Y₂O₃ получены с привлечением литературных данных [109] о парциальных давлениях пара YO над индивидуальным Y₂O₃, таблица 2.

Определение активностей La₂O₃ в изученных образцах системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ выполнено по уравнению (27) в отличие от системы La₂O₃-HfO₂, где $a_{La_2O_3}$ получены через соотношение ионных токов LaO⁺ в масс-спектрах пара над образцом и над индивидуальным La₂O₃ по уравнению (30). Это связано с тем, что парциальные давления атомарного кислорода над системой La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ определялись не через уравнение (28), как в системе La₂O₃-HfO₂, а по уравнению (60) с учётом вклада процесса избирательного испарения Y₂O₃ из образцов исследованной трёхкомпонентной системы согласно уравнению (10). По этой причине

арифметические операции, ведущие от уравнения (27) к уравнению (30), не могут быть осуществлены в случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, что обуславливает необходимость использования уравнения (27) для определения активностей La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Таким образом, активности La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ получены методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении индивидуального La_2O_3 из сравнительной ячейки сдвоенной эффузионной камеры. Парциальные давления молекулярной формы пара LaO над образцом исследуемой системы (p_{LaO}) и над индивидуальным La_2O_3 (p_{LaO}^o) найдены по уравнению (19) с использованием золота [179] в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара. Парциальные давления O над образцом исследуемой системы (p_{O}) и над индивидуальным La_2O_3 (p_{O}^o) определены соответственно по уравнениям (60) и (28). Найденные величины активностей La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К приведены в таблице 12 и в таблицах В.1-В.13 в приложении В.

Активности Y_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ определены по аналогии с активностями La_2O_3 согласно уравнению:

$$a_{\text{Y}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{YO}}^2 p_{\text{O}}}{(p_{\text{YO}}^o)^2 p_{\text{O}}^o}. \quad (62)$$

Главное различие методик получения активностей Y_2O_3 и La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ заключалось в определении величины p_{YO}^o . При изучении термодинамических свойств образцов №№ 1-4, 6-9, 11, 13 и 15 парциальные давления пара YO над Y_2O_3 найдены на основе литературных данных из справочного издания под редакцией Глушко [109], приведённых в таблице 2 в виде коэффициентов уравнения температурной зависимости парциальных давлений пара YO над индивидуальным Y_2O_3 . Для проверки достоверности величин, полученных на основе указанной методики, в двух образцах №№ 12 и 14 активности Y_2O_3 были определены методом дифференциальной масс-спектрометрии при испарении индивидуального Y_2O_3 из сравнительной ячейки сдвоенной эффузионной камеры. В этих случаях парциальные давления молекулярной формы пара YO над индивидуальным Y_2O_3 , как и над изученным образцом, найдены по уравнению (19) с использованием золота [179] в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара. Полученные данные приведены в таблице 12 и в таблицах В.1-В.13 в приложении В.

3.5 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Изучение термодинамических свойств и процессов испарения системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ выполнено впервые при температуре 2373 К при исследовании образцов № 9-20 согласно таблице 7 [154]. В масс-спектрах пара над указанными образцами начиная с температуры 2200 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ , что свидетельствовало об избирательном испарении Sm_2O_3 из рассматриваемых образцов. При температуре 2373 К в масс-спектрах пара над образцами № 9-20 согласно таблице 7 были зарегистрированы ионы SmO^+ , Sm^+ , YO^+ и Y^+ . Для определения молекулярных предшественников указанных ионов были измерены энергии их появления в масс-спектре пара над изучаемыми образцами методом исчезновения ионных токов. Как и ранее в случае системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, энергии появления ионов SmO^+ , Sm^+ и YO^+ в пределах экспериментальной погрешности (± 0.5 эВ) соответствовали энергиям ионизации молекулярных форм пара SmO , Sm и YO [178]. Энергия появления иона Y^+ , составившая (11.5 ± 0.5) эВ, превышала энергию ионизации атомарного иттрия, равную 6.22 эВ [178]. Это свидетельствовало об образовании иона Y^+ в масс-спектрах пара над образцами № 9-20 согласно таблице 7 в результате диссоциативной ионизации молекулярной формы YO . Таким образом, как и ранее в случае системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, при температуре 2373 К основными молекулярными формами пара над изученными образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были SmO , Sm , YO и O согласно уравнениям (4), (5) и (10).

Парциальные давления молекулярных форм пара SmO , Sm и YO над образцами № 9-20 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были определены при температуре 2373 К методом сравнения ионных токов по уравнению (19) с использованием индивидуального Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара. Температурные зависимости парциальных давлений пара SmO и Sm над Sm_2O_3 приняты из работы [112]. Результаты определения парциальных давлений пара SmO , Sm и YO над образцами № 9-20 (таблица 7) приведены в таблице 13.

Образец № 9, содержащий 50 мол. % Sm_2O_3 , 25 мол. % Y_2O_3 и 25 мол. % HfO_2 , был также изучен методом полного изотермического испарения [149,151]. Были измерены временные зависимости интенсивностей ионных токов SmO^+ , Sm^+ и YO^+ в масс-спектрах пара над образцом № 9 в процессе испарения при температурах 2373 К и 2796 К, рисунок 17. Это позволило оценить составы конденсированной фазы, образовавшиеся в результате избирательного испарения Sm_2O_3 и Y_2O_3 из образца № 9, согласно уравнениям (21)-(23). Направление изменения состава конденсированной фазы образца № 9 при температуре 2373 К,

оцененное методом полного изотермического испарения [149,151], визуализировано на треугольнике Гиббса-Розебома, рисунок 18. Как следует из рисунка 18, при температуре 2373 К состав конденсированной фазы образца № 9 характеризовался уменьшением содержания Sm_2O_3 и смещением в сторону эквимольного состава в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Переход Y_2O_3 в газовую фазу вносил практически незаметный вклад в изменение состава образца в направлении индивидуального HfO_2 .

Таблица 13 – Парциальные давления молекулярных форм пара над образцами № 9-20 (таблица 7) системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, полученные по уравнению (19) для исходных составов изученных образцов (I) и для составов конденсированной фазы, образовавшихся вследствие избирательного испарения Sm_2O_3 и Y_2O_3 из образца № 9 и оцененных методом полного изотермического испарения (II). Таблица воспроизведена из работы [154]

№№ образца	Содержание компонентов, мол. %			p_i , Па							
				I				II			
	Sm_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	SmO $\times 10^1$	Sm $\times 10^2$	YO $\times 10^3$	O^* $\times 10^2$	SmO $\times 10^1$	Sm $\times 10^2$	YO $\times 10^3$	O^* $\times 10^2$
9	48.4	25.8	25.8	-	-	-	-	2.1	7.6	2.5	9.5
10	37.8	31.3	30.7	2.2	8.4	4.9	9.0	1.0	3.6	2.2	9.0
11	24.5	37.8	37.5	1.7	8.7	7.3	6.8	1.1	5.3	5.4	7.0
12	12.6	44.0	43.1	1.0	5.7	9.0	5.8	0.4	3.3	5.9	4.5
13	50.2	37.3	12.4	2.4	9.8	5.1	8.4	-	-	-	-
14	37.2	47.0	15.6	2.1	9.5	7.2	7.5	-	-	-	-
15	24.5	56.8	18.6	1.3	6.3	8.7	6.8	-	-	-	-
16	12.4	65.5	22.0	0.9	6.1	13.5	4.9	-	-	-	-
17	50.3	12.6	36.9	2.3	9.2	1.6	8.4	-	-	-	-
18	37.0	15.4	47.3	1.8	7.0	2.7	9.6	-	-	-	-
19	25.4	18.9	55.5	1.3	5.8	3.7	8.1	-	-	-	-
20	12.5	22.3	64.9	0.5	3.9	2.6	4.7	-	-	-	-

* $p(\text{O})$ были получены по уравнению (36) на основе значений $a(\text{Sm}_2\text{O}_3)$ в исследованных образцах.

Над составами конденсированной фазы системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, образовавшимися при испарении образца № 9, были определены значения парциальных давлений пара SmO , Sm и YO по уравнению (19) с использованием Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта с целью сопоставления с результатами, полученными для образцов №№ 10-12. Парциальные давления атомарного O над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К в обоих случаях определены по уравнению (36). Полученные данные о парциальных давлениях молекулярных

форм пара над системой $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ сопоставлены в таблице 13. Как следует из приведённых данных, парциальные давления пара SmO , Sm , YO и O , полученные напрямую над образцами №№ 10-12 по уравнению (19), в 1.5-2.5 раза превышают соответствующие значения, найденные по уравнению (19) для аналогичных составов, оцененных методом полного изотермического испарения [149,151].

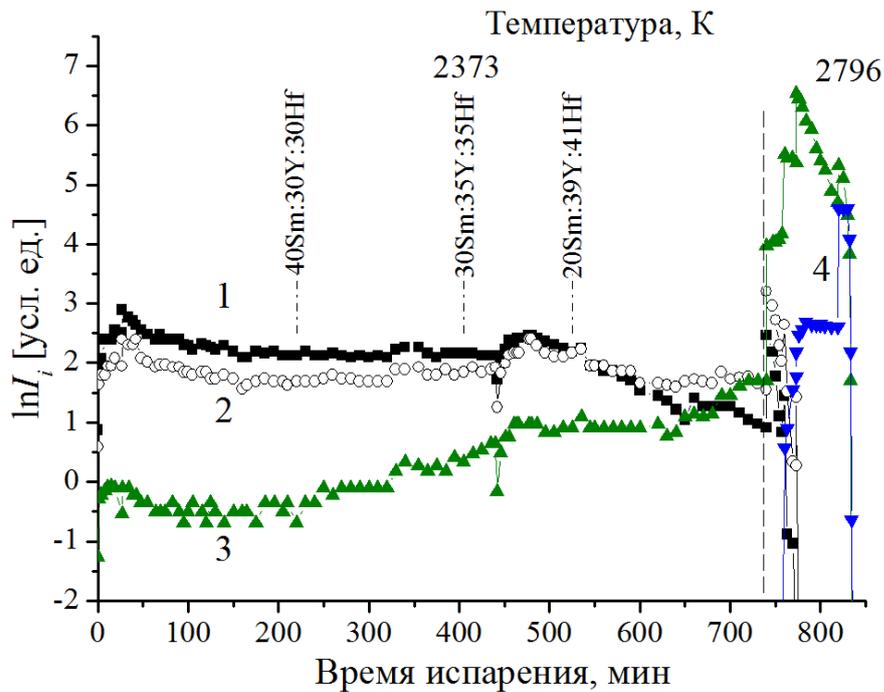


Рисунок 17 – Зависимость натурального логарифма интенсивностей ионных токов SmO^+ (1), Sm^+ (2), YO^+ (3) и HfO^+ (4) в масс-спектрах пара над образцом № 9 (таблица 7) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ от времени испарения при температурах 2373 К и 2796 К. Числа в верхней части рисунка обозначают мольные доли компонентов в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения, оцененные методом полного изотермического испарения [149,151]: Sm, Y и Hf отвечают соответственно Sm_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 . Рисунок воспроизведён из работы [154]

Активности Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К определены методом дифференциальной масс-спектрометрии по уравнению (35) и приведены в таблице 14. Значения активностей Sm_2O_3 свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К. Активности Y_2O_3 не были найдены экспериментально из-за низкой интенсивности ионного тока YO^+ в масс-спектрах пара над изученными образцами при указанной температуре. Как в случае парциальных давлений пара SmO , Sm , YO и O над образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, активности Sm_2O_3 были

определены для образцов №№ 10-12 с известным начальным составом и для составов конденсированной фазы, оцененных при полном испарении образца № 9. Эти результаты сопоставлены в таблице 14. Как следует из данного сопоставления, величины активностей Sm_2O_3 в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученные в образцах №№ 10-12 по уравнению (35), в 2.5-5.5 раза превышают соответствующие значения, найденные по уравнению (35) для аналогичных составов, оцененных методом полного изотермического испарения [149,151].

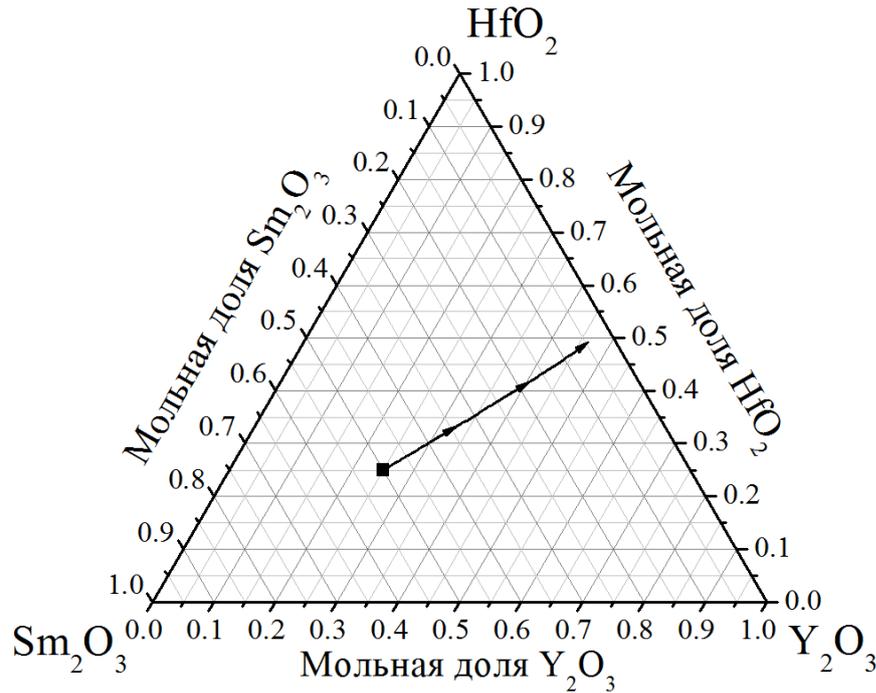


Рисунок 18 – Направление изменения содержаний компонентов в конденсированной фазе образца № 9 системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ вследствие избирательного испарения Sm_2O_3 и Y_2O_3 при температуре 2373 К. Чёрный квадрат соответствует исходному составу образца. Линия отвечает направлению изменения содержаний оксидов в конденсированной фазе при изотермической выдержке образца при температуре 2373 К, оцененному методом полного изотермического испарения [149,151] . Рисунок воспроизведён из работы [154]

3.6 Системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

В настоящей работе впервые проведено изучение термодинамических свойств и процессов испарения четырёхкомпонентных систем, содержащих оксиды РЗЭ, циркония и гафния масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена на примере систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ исследованы

образцы №№ 16 и 17 согласно таблице 5, а в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ образцы №№ 21 и 22 согласно таблице 7 [158].

Примечание – В дальнейшем в настоящем подразделе и разделе 4 к номерам образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ согласно таблице 5 будет добавляться окончание «-L», например образцы №№ 16-L и 17-L, а в случае образцов системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, приведённых в таблице 7, будет добавляться окончание «-S», например образцы №№ 21-S и 22-S.

Таблица 14 – Активности Sm_2O_3 в образцах № 9-20 (таблица 7) системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, полученные по уравнению (35) для исходных составов изученных образцов (I) и для составов конденсированной фазы, образовавшихся вследствие избирательного испарения Sm_2O_3 и Y_2O_3 из образца № 9 и оцененных методом полного изотермического испарения [149,151] (II). Таблица воспроизведена из работы [154]

№№ образца	Содержание компонентов, мол. %			$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$	
	Sm_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	I	II
9	48.4	25.8	25.8	-	3.2×10^{-1}
10	37.8	31.3	30.7	3.2×10^{-1}	6.1×10^{-2}
11	24.5	37.8	37.5	1.5×10^{-1}	6.2×10^{-2}
12	12.6	44.0	43.1	3.3×10^{-2}	6.9×10^{-3}
13	50.2	37.3	12.4	3.6×10^{-1}	-
14	37.2	47.0	15.6	2.4×10^{-1}	-
15	24.5	56.8	18.6	8.3×10^{-2}	-
16	12.4	65.5	22.0	2.3×10^{-2}	-
17	50.3	12.6	36.9	2.8×10^{-1}	-
18	37.0	15.4	47.3	2.3×10^{-1}	-
19	25.4	18.9	55.5	1.0×10^{-1}	-
20	12.5	22.3	64.9	9.9×10^{-3}	-

В масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в температурном интервале 2339-2459 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы LaO^+ и La^+ . Ион YO^+ идентифицирован только при температурах выше 2490 К в масс-спектре пара над образцом № 16-L и выше 2450 К в масс-спектре пара над образцом № 17-1. С учётом того, что содержание Y_2O_3 в образце № 16-L выше, чем в образце № 17-L согласно таблице 5 (20.0 мол. % против 9.3 мол. %), можно предположить, что температура, начиная с которой в масс-спектрах пара над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ наблюдался ион YO^+ , определялась в основном изменением чувствительности масс-спектрометра, а не мольной доли Y_2O_3 . Соотношение интенсивностей ионных токов LaO^+ и La^+

в масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L составило в среднем (3.9 ± 0.9) . Как и ранее в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (подраздел 3.1) и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (подраздел 3.4), сделано заключение, что ион La^+ образовался в результате диссоциативной ионизации молекулярной формы пара LaO . Таким образом, в температурном интервале 2339-2459 К наблюдалось избирательное испарение La_2O_3 из изученных образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ с образованием в паре молекулярных форм LaO и O в соответствии с уравнением (1).

В масс-спектрах пара над образцами №№ 21-S и 22-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в температурном интервале 2373-2461 К при энергии ионизирующих электронов 25 эВ были идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ . Ион YO^+ не наблюдался в масс-спектрах пара над образцами №№ 21-S и 22-S до температуры 2445 К. Соотношение интенсивностей ионных токов SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 21-S и 22-S составило в среднем (1.1 ± 0.2) . По аналогии с процессами испарения образцов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (подраздел 3.2), $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (подраздел 3.3) и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (подраздел 3.5) сделано заключение, что в температурном интервале 2373-2461 К основными молекулярными формами пара над изученными образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ являлись SmO , Sm и O в соответствии с уравнениями (4) и (5).

Измеренные интенсивности ионных токов LaO^+ и La^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L и SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 21-S и 22-S приведены в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г. Следует отметить, что ионы WO_2^+ и WO_3^+ не были идентифицированы в масс-спектрах пара над изученными образцами в исследованных температурных интервалах, а интенсивность ионного тока WO^+ незначительно превышала фоновый сигнал. Это было свидетельством того, что в температурных интервалах, в которых проводились эксперименты по изучению термодинамических свойств систем на основе оксидов РЗЭ и гафния, оксиды вольфрама были неустойчивыми, что подтверждало незначительное взаимодействие материала эффузионной камеры и исследованных образцов при температурах выше 2200 К.

Данные в таблице Г.1 приложения Г использованы для определения парциальных давлений молекулярных форм пара LaO и O над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ соответственно по уравнению (19) с использованием La_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара и по уравнению (28), активностей La_2O_3 в рассматриваемой системе по уравнению (30) и скоростей испарения образцов по уравнению (61). Следует отметить, что ион La^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L был признан осколочным. По этой причине при вычислении парциальных давлений пара LaO над указанными образцами интенсивность ионного тока La^+ суммировалась с величиной ионного

тока LaO^+ , измеренного в масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L в температурных интервалах соответственно 2339-2459 К и 2343-2388 К. Полученные результаты приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Парциальные давления молекулярных форм пара (p_i) LaO и O над образцами №№ 16-L и 17-L системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, а также SmO , Sm и O над образцами №№ 21-S и 22-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, активности Ln_2O_3 ($a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$) в изученных системах, где Ln = La или Sm, а также скорости испарения (q/t) исследованных образцов. Сопоставлены значения p_{O} над образцами систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, полученные по уравнениям (28) и (32) соответственно (уравнение Герца-Кнудсена, модифицированное Цайфертом) – I и по уравнению (36) с использованием величин активностей оксидов РЗЭ в изученных системах – II. Таблица воспроизведена из работы [158]

№№ образца	Т, К	p_i , Па				$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3} \times 10^2$	$q/t \times 10^6$, г/мин
		LnO	Ln	O			
				I	II		
16-L	2339	0.37±0.06	-	0.06±0.01	0.06±0.02	0.27±0.06	6.2±0.9
	2348	0.56±0.08	-	0.09±0.01	0.09±0.02	0.64±0.12	9.3±1.3
	2404	1.6±0.2	-	0.25±0.04	0.24±0.08	1.8±0.4	26±4
	2401	1.6±0.2	-	0.26±0.04	0.25±0.08	2.1±0.6	26±4
	2459	4.9±0.6	-	0.79±0.10	0.76±0.17	7.7±1.3	81±10
17-L	2343	0.7±0.1	-	0.11±0.02	0.10±0.03	1.3±0.4	11.1±1.7
	2347	0.9±0.1	-	0.14±0.02	0.14±0.04	2.8±0.6	15±2
	2387	2.1±0.3	-	0.34±0.05	0.33±0.10	8.1±2.2	35±5
	2388	2.2±0.3	-	0.36±0.05	0.34±0.10	8.9±2.4	37±5
21-S	2373	0.09±0.01	0.05±0.01	0.039±0.005	0.06±0.03	4.1±1.3	2.7±0.3
	2420	0.20±0.03	0.08±0.01	0.068±0.007	0.15±0.05	7.5±1.3	5.1±0.5
	2415	0.20±0.03	0.10±0.01	0.080±0.008	0.11±0.04	7.2±1.1	5.4±0.5
	2452	0.34±0.05	0.13±0.02	0.11±0.01	0.23±0.09	11.4±2.8	8.6±0.9
	2445	0.33±0.05	0.15±0.02	0.12±0.01	0.18±0.07	10.3±2.9	8.5±0.9
22-S	2398	0.15±0.03	0.05±0.01	0.047±0.007	0.13±0.08	8.2±4.0	3.8±0.6
	2411	0.19±0.03	0.08±0.01	0.066±0.007	0.14±0.05	9.2±2.2	5.0±0.6
	2449	0.34±0.05	0.13±0.02	0.12±0.01	0.21±0.09	11.2±3.5	8.6±1.0
	2461	0.41±0.06	0.17±0.03	0.14±0.01	0.24±0.10	12.4±3.6	10.4±1.2

Соответствующие значения в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ получены на основе данных таблицы Г.2 приложения Г: парциальные давления пара SmO и Sm над изученными образцами №№ 21-S и 22-S по уравнению (19) с использованием Sm_2O_3 в качестве внешнего

стандарта парциального давления пара, активности Sm_2O_3 в рассматриваемой системе по уравнению (35) и скорости испарения образцов по уравнению (61). Проведено также сопоставление величин парциальных давлений пара атомарного кислорода над образцами №№ 21-S и 22-S, определённых двумя различными методиками: по уравнению (32) (уравнение Герца-Кнудсена, модифицированное Цайфертом) и по уравнению (36) с использованием величин активностей Sm_2O_3 в изученной системе. Полученные данные приведены в таблице 15.

4 Обсуждение результатов

4.1 Достоверность полученных экспериментальных данных о термодинамических свойствах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

Термодинамические свойства и процессы испарения образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ изучены на статическом магнитном масс-спектрометре МС-1301, предназначенном для исследования физико-химических свойств труднолетучих веществ. Достоверность определения термодинамических свойств труднолетучих оксидных систем на масс-спектрометре указанного типа была неоднократно продемонстрирована ранее, например, при изучении системы $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ [180]. Активности UO_2 в системе $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$, полученные на масс-спектрометре МС-1301 при температурах 2203 К и 2498 К [180], в дальнейшем были воспроизведены и подтверждены в пределах экспериментальной погрешности на квадрупольном масс-спектрометре иностранного производства с четырьмя вольфрамовыми эффузионными ячейками [181].

В настоящей работе образцы керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ испарялись из сдвоенной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Выбор вольфрама в качестве материала эффузионной камеры продиктован высокотемпературными характеристиками этого металла, неоднократно применявшегося ранее при изучении термодинамических свойств труднолетучих веществ. Вольфрам обладает высокой температурой плавления 3695 К и низкими потерями массы вследствие испарения при высоких температурах [182]. Следует отметить, что важнейшим обстоятельством, на которое необходимо обращать внимание при выборе материала контейнера для высокотемпературных исследований, является возможность взаимодействия материала с изучаемым образцом. Среди материалов, доступных для проведения исследований при температурах выше 2000 К и до 3000 К, вольфрам обладает наименьшими химической активностью и склонностью ко взаимодействию с оксидами переходных металлов [105,113] в отличие, например, от тантала, создающего значительно более выраженные восстановительные условия при высоких температурах [120].

Однако необходимо подчеркнуть, что вольфрам также создаёт слабовосстановительные условия при испарении образцов с образованием в результате взаимодействия с образцом оксидов вольфрама, переход в пар которых наблюдался экспериментально, начиная с температуры 1300 К [183,184]. Восстановление образцов в вольфрамовой камере Кнудсена с образованием оксидов вольфрама неоднократно наблюдалось ранее при изучении

термодинамических свойств оксидных систем при температурах ниже 1800 К [185,186]. Тем не менее отмечено [184], что при температурах выше 1550 К оксиды вольфрама неустойчивы в конденсированной фазе и начинают разлагаться при испарении с образованием металлического вольфрама. Следовательно, при температурах выше 2300 К, при которых выполнена настоящая работа, оксиды вольфрама не образуются в конденсированной фазе, и взаимодействие между образцом и материалом эффузионной камеры протекает в незначительной степени. Это подтверждается результатами, полученными в данном исследовании, поскольку в масс-спектрах пара над образцами систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ не наблюдались ионы WO_2^+ и WO_3^+ , а интенсивность ионного тока WO^+ незначительно превышала фоновый сигнал.

Для изучения термодинамических свойств систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в эффузионную камеру Кнудсена помещались синтезированные образцы массой 2-5 мг. Массы навесок образцов и температуры экспериментального изучения термодинамических свойств и процессов испарения керамики на основе рассматриваемых систем выбирались с учётом двух обстоятельств. С одной стороны, необходимо было добиться высоких значений интенсивностей ионных токов, соответствующих молекулярным формам пара, образовавшимся при избирательном испарении компонентов, для достоверного определения парциальных давлений молекулярных форм пара LaO , SmO , Sm и YO над исследованными образцами, а также активностей компонентов в рассматриваемых системах. С другой стороны, общее давление пара в эффузионной камере не должно было превышать величину 10-13 Па, которая отвечает условию молекулярного истечения пара из камеры Кнудсена. Кроме того, для корректного изучения динамики изменения содержаний компонентов в конденсированной фазе исследованных систем методом полного изотермического испарения [149,151] требовалось обеспечить достаточно медленное изменение состава конденсированной фазы, чтобы можно было установить соответствие между измеренным значением интенсивности ионного тока в масс-спектре пара над образцом и составом конденсированной фазы в процессе изотермического испарения. Учёт указанных обстоятельств привёл к выбору следующих температур проведения экспериментов при изучении термодинамических свойств в рассматриваемых системах, равных соответственно: 2337 К в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, 2373 К в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также и 2339-2459 К и 2373-2461 К в образцах четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

Температура нагрева камеры Кнудсена, из которой испарялись изученные образцы, регистрировалась оптическим пирометром ЭОП-66 [187]. Согласно паспорту устройства

оптический пирометр ЭОП-66 предназначен для измерения яркостных температур нагретых тел по их тепловому излучению с эффективной длиной волны $(0.65 \pm 0.01) \times 10^{-6}$ м [187]. Определение температуры ячейки Кнудсена проводилось в результате сопоставления яркости пирометрического отверстия, высверленного в вольфрамовом блоке эффузионной камеры, и нити накала лампы пирометра ЭОП-66. Отмечается [187,188], что для корректного соотнесения определённых яркостных температур и действительных температур, до которых нагрета камера Кнудсена, необходимо обеспечить условия теплового излучения камеры, соответствующие излучению абсолютно чёрного тела с коэффициентом излучения, близким к единице. С этой целью в конструкции вольфрамового блока эффузионной камеры Кнудсена предусмотрено пирометрическое отверстие, диаметр которого более чем в 9 раз меньше длины.

При определении температуры нагрева эффузионной камеры оптическим пирометром необходимо также учитывать поглощение излучения нагретого блока ячеек Кнудсена пирометрическим стеклом. Для учёта поглощения пирометрическим стеклом вводились поправки к полученным пирометром значениям температуры. Определение температурной поправки на поглощение выполнялось предварительно на установке с образцовой лампой СИ-Ю-300 при измерении температуры нити накала лампы пирометром ЭОП-66 с пирометрическим стеклом и без него. Разности указанных значений, полученные в широком интервале температур нити накала лампы от 1400 К до 2700 К, представляли собой температурную зависимость поправок на поглощение пирометрическим стеклом, которые добавлялись к значениям температур эффузионной камеры, измеренным оптическим пирометром.

Для определения инструментальной погрешности измерения температуры нагрева эффузионной камеры Кнудсена пирометр ЭОП-66 поверяется во Всероссийском научно-исследовательском институте метрологии имени Д. И. Менделеева в системе Росстандарта. Показано, что при определении пирометром температуры эффузионной камеры в температурном интервале 2100-2750 К погрешность не превышала ± 10 К.

Перед каждой серией экспериментов выполнялась калибровка масс-спектрометра МС-1301 при изучении процессов испарения и термодинамических свойств стандартных веществ, парциальные давления пара над которыми и энтальпии сублимации которых рекомендованы в качестве стандартов. Процедура калибровки состояла в сопоставлении экспериментально полученных величин парциальных давлений пара и энтальпий сублимации стандартов с данными, принятыми в литературе. В качестве стандартных веществ для калибровки прибора использованы золото и серебро, термодинамические данные для которых рекомендованы Международным союзом по теоретической и прикладной химии [179,189], а также фторид кальция, термодинамические свойства которого определялись неоднократно и приведены в

справочном издании под редакцией В. П. Глушко [190]. Следует отметить, что полученные экспериментально величины парциальных давлений пара над стандартами Au, Ag [179,189], CaF₂ [190] и их энтальпии сублимации в пределах погрешностей определения соответствовали данным, принятым в литературе. Соответствующие величины для CaF₂ приведены в таблицах Д.1 и Д.2 приложения Д.

Необходимо подчеркнуть, что экспериментально определяемая температура эффузионной камеры Кнудсена не всегда равна фактической температуре испарения образца в ней. Одной из причин этого может быть наличие градиента температур между областью испарения и пирометрическим отверстием в блоке эффузионной камеры, а также осаждение на стекле для пирометрирования частиц из газовой фазы, приводящее к уменьшению пропускающей способности стекла и искажению истинных значений определяемой пирометром температуры. Для выявления погрешности определения температуры камеры Кнудсена оптическим пирометром, вызванной указанными причинами, проводилась калибровка по величине парциального давления пара CaF₂ над фторидом кальция, определённого методом полного изотермического испарения [149,151], согласно следующей традиционно применяемой процедуре. Найденное значение p_{CaF_2} над фторидом кальция подставлялось в уравнение температурной зависимости p_{CaF_2} , принятое в справочном издании [190], с целью определения температуры, соответствующей экспериментально полученной величине p_{CaF_2} . Это значение температуры рассматривалось в качестве фактической температуры испарения вещества. Разность указанного значения температуры и соответствующей величины, определённой в результате пирометрирования камеры Кнудсена, считалась отклонением определяемой пирометром ЭОП-66 температуры камеры от фактического значения температуры испарения образца. Полученная таким образом разность в дальнейшем добавлялась ко всем величинам температуры нагрева эффузионной камеры, определённым пирометром в последующей серии экспериментов по изучению термодинамических свойств и процессов испарения керамики на основе систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ. Пример получения описанной температурной поправки к значениям, определяемым оптическим пирометром, приведён в таблицах Д.1 и Д.2 приложения Д.

Как отмечено выше в подразделе 2.1, использование в настоящей работе сдвоенной камеры Кнудсена позволило определить активности оксидов РЗЭ в исследованных системах методом дифференциальной масс-спектрометрии [28,29] при сопоставлении парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы заданного состава и над индивидуальным компонентом. Достоинством этого метода является возможность измерения в одном эксперименте интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над исследуемым

образцом и над стандартом, которые испаряются из различных ячеек сдвоенной эффузионной камеры для предотвращения взаимодействия между ними. Однако в этом случае важнейшим обстоятельством является обеспечение идентичных условий испарения в ячейках эффузионной камеры или учёт различий в условиях испарения. С этой целью в настоящей работе в обе ячейки эффузионной камеры помещалось металлическое золото или серебро. На начальном этапе каждого эксперимента температура эффузионной камеры увеличивалась постепенно до обнаружения в масс-спектрах пара в ячейках Кнудсена ионов, связанных с ионизацией молекулярных форм пара над золотом (выше 1600 К) или серебром (выше 1100 К). Следует отметить, что при указанных температурах испарение образцов исследованных систем ещё не наблюдалось, что исключало неконтролируемое изменение состава конденсированной фазы образцов на начальном этапе экспериментов. Проводилось измерение интенсивностей ионных токов Au^+ или Ag^+ в масс-спектрах пара над золотом или серебром в обеих ячейках эффузионной камеры. Соотношение измеренных величин интенсивностей ионных токов Au^+ или Ag^+ в масс-спектрах пара над золотом или серебром в измерительной и сравнительной ячейке эффузионной камеры позволяло сделать вывод о различиях условий испарения образцов. Указанное соотношение учитывалось при определении парциальных давлений молекулярных форм пара над изученными образцами методом сравнения ионных токов с использованием внешнего стандарта парциального давления пара путём умножения на него интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара в сравнительной ячейке. Пример соотношения интенсивностей ионных токов Ag^+ в масс-спектрах пара над серебром в измерительной и сравнительной ячейке эффузионной камеры приведён в таблицах Г.1 и Г.2 приложения Г.

Необходимо также подчеркнуть, что, как отмечено в подразделе 2.1, при определении парциальных давлений пара над изученными образцами методом сравнения ионных токов по уравнению (19) одним из наиболее значительных источников погрешности являются величины сечений ионизации молекулярных форм пара. По этой причине получение парциальных давлений пара LaO над образцами системы $La_2O_3-Y_2O_3-ZrO_2-HfO_2$ по уравнению (19) с использованием золота в качестве внутреннего стандарта парциального давления пара выполнено с привлечением наиболее достоверных данных о сечениях ионизации элементов La и Au как функций от энергии ионизирующих электронов, рекомендованных Международным союзом по теоретической и прикладной химии [30]. При энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, соотношение σ_{Au}/σ_{La} согласно [30] составляет 0.34. При этом в [30] принято, что соотношение сечений ионизации монооксида лантана и атомарного лантана σ_{LaO}/σ_{La} равно 0.6. Тогда величина σ_{Au}/σ_{LaO} составляет 0.56. Указанное соотношение сечений ионизации

атомарного золота к LaO использовано при определении парциальных давлений пара LaO над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по уравнению (19). Аналогично по данным работы [30] была получена величина $\sigma_{\text{Au}}/\sigma_{\text{YO}}$, равная 0.67, с целью получения парциальных давлений пара YO над образцами рассматриваемой системы.

Что касается образцов системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, парциальные давления молекулярных форм пара SmO и Sm над ними получены методом сравнения ионных токов с использованием индивидуального Sm_2O_3 в качестве внешнего стандарта парциального давления пара. В этом случае было необходимо использование соотношения интенсивностей Au^+ или Ag^+ для корректировки различий в условиях испарения в измерительной и сравнительной ячейках сдвоенной камеры Кнудсена. Однако сечения ионизации SmO и Sm в уравнении (19) сокращались и не вносили погрешность в определение парциальных давлений SmO и Sm над изученными образцами. Парциальные давления YO над керамикой на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ получены с использованием соотношения $\sigma_{\text{SmO}}/\sigma_{\text{YO}}$, равного 1.26 и полученного на основе данных [30].

Достоверность полученных экспериментальных данных может быть проиллюстрирована на примере изучения процессов испарения индивидуального La_2O_3 . Как следует из данных, найденных в настоящей работе и приведённых в таблице А.1 приложения А, энтальпия испарения La_2O_3 , определённая на основе углового коэффициента уравнения (56), составляет (1760 ± 40) кДж/моль при температуре 2143 К. Пересчёт этой величины к температуре 0 К с привлечением справочных данных [109] приводит к значению (1820 ± 40) кДж/моль. Указанное значение энтальпии испарения La_2O_3 в пределах погрешности определения не противоречит величинам, приведённым в таблице 1 согласно данным [106,109]. Энергия диссоциации газообразного LaO при температуре 0 К, полученная на основе данных настоящей работы и [109], составила (780 ± 20) кДж/моль, что в пределах погрешности соответствовало величинам энергии диссоциации LaO согласно данным работ [103,105,106,109], представленным также в таблице 1.

Таким образом, рассмотрение особенностей использованного оборудования и методики исследования термодинамических свойств и процессов испарения образцов керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ приводит к однозначному заключению о достоверности экспериментальных данных, найденных в настоящей работе, и о возможности получения на их основе корректного высокотемпературного термодинамического описания изученных систем. Указанное заключение подтверждается соответствием в пределах экспериментальной погрешности величин, определённых в настоящей работе при изучении процессов испарения стандартов, включая CaF_2 , и La_2O_3 , с данными, принятыми в литературе.

4.2 Особенности описания термодинамических свойств в исследуемых системах

4.2.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Как следует из данных об активностях La_2O_3 в таблице 9, при содержании La_2O_3 , меньшем 67 мол. %, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения при температуре 2337 К. В концентрационном интервале 67-80 мол. % рассматриваемая система характеризуется отсутствием отклонения от идеальности или незначительными положительными отклонениями. Одной из причин этого может быть фазовое разделение в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ согласно фазовой диаграмме, представленной на рисунке 1, и образование в равновесии фаз твёрдого раствора, в котором содержание La_2O_3 близко к 100 мол. %. В этом случае активность La_2O_3 в рассматриваемой системе должна приближаться к единице, что и приведёт к положительным отклонениям от идеального поведения.

Активности HfO_2 не могли быть получены на основе экспериментальных данных в связи с тем, что испарение HfO_2 из образца № 10-L не наблюдалось при температуре 2337 К. По этой причине расчёт активностей HfO_2 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ решено выполнить с привлечением уравнения Гиббса-Дюгема. Однако это уравнение корректно применять только для гомогенных систем. В соответствии с фазовой диаграммой системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, представленной на рисунке 1, в концентрационном интервале 0-80 мол. % La_2O_3 существуют две области гомогенности твёрдых растворов при температуре 2337 К: твёрдый раствор на основе тетрагональной модификации HfO_2 ($t\text{-HfO}_2$) и твёрдый раствор со структурой пироклора, соответствующий области гомогенности гафната лантана. Известно также, что активности компонентов бинарной системы в двухфазной области должны быть постоянны при изменении состава системы в пределах указанной области. Это позволяет оценить концентрационные границы гетерогенных областей в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ на основе концентрационной зависимости активностей La_2O_3 при температуре 2337 К.

Однако, как следует из данных, показанных на рисунке 12, найденные экспериментально значения активностей La_2O_3 в исследованном концентрационном интервале системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ не остаются строго постоянными, а постепенно уменьшаются с уменьшением мольной доли La_2O_3 . Одной из возможных причин указанной тенденции может быть избирательное испарение La_2O_3 , приводящее к обеднению поверхности зёрен образца оксидом лантана и обогащению труднолетучим HfO_2 по сравнению с составом образца в объёме зёрен. Если процессы диффузии в образце не способны компенсировать обеднение поверхности La_2O_3 вследствие его избирательного испарения, то можно ожидать уменьшения скорости испарения

La_2O_3 . В итоге обогащение поверхности зёрен труднолетучим HfO_2 вызывает уменьшение парциальных давлений пара LaO и O над образцом и, соответственно, экспериментально наблюдаемых величин активностей La_2O_3 в изученной системе. С учётом отмеченных трудностей полученные данные позволили провести только оценку концентрационных интервалов однофазных и двухфазных областей в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ на основе определения скоростей уменьшения величин активностей La_2O_3 при уменьшении мольной доли La_2O_3 . Таким образом, относительно медленное уменьшение $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ на рисунке 12 рассматривалось как признак наличия двухфазной области в исследуемой системе, а более быстрое уменьшение $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ – однофазной области. Оцененные концентрационные интервалы областей гомогенности в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приведены на рисунке 19 при температуре 2337 К.

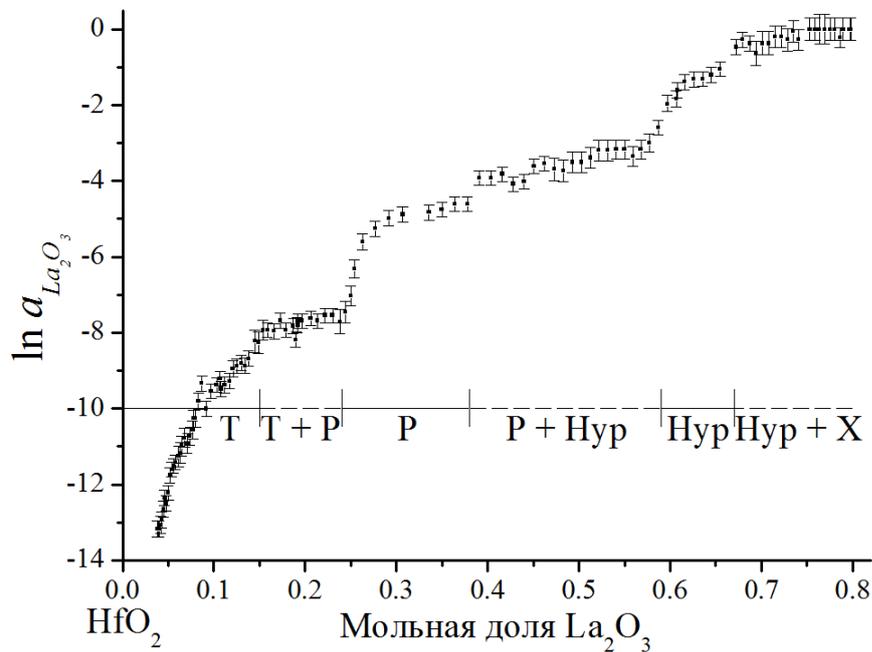


Рисунок 19 – Концентрационная зависимость натурального логарифма активностей La_2O_3 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К согласно рисунку 12, а также концентрационные границы фазовых полей в рассматриваемой системе, оцененные на основе величин $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$.

Условные обозначения: T , P и X – твёрдые растворы на основе тетрагонального HfO_2 , гафната лантана и высокотемпературной кубической модификаций $X\text{-La}_2\text{O}_3$ соответственно. Hup – гипотетический твёрдый раствор, отсутствующий на известной фазовой диаграмме системы

$\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, рисунок 1

В соответствии с экспериментальными данными об $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$, представленными на рисунке 19, в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ могут быть идентифицированы три области гомогенности в следующих концентрационных интервалах: 0-15 мол. %, 24-38 мол. % и 59-67 мол. % La_2O_3 . Можно предположить, что первый концентрационный интервал 0-15 мол. % может

соответствовать твёрдому раствору на основе t-HfO₂, а интервал 24-38 мол. % – твёрдому раствору на основе гафната лантана со структурой пирохлора. Третья область гомогенности в интервале с наибольшим содержанием La₂O₃ не была обнаружена в более ранних исследованиях и не соответствует какому-либо твёрдому раствору на фазовой диаграмме системы La₂O₃-HfO₂, проиллюстрированной на рисунке 1 согласно работе [20,89]. Одной из причин выявления указанного гипотетического твёрдого раствора при рассмотрении концентрационной зависимости активностей La₂O₃ в системе La₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К может быть отмечавшееся выше обеднение поверхности испарения образца оксидом лантана и вызванное этим уменьшение скорости испарения La₂O₃ и экспериментально определяемых значений активностей La₂O₃.

Указанный эффект обеднения поверхности зёрен образца становится более выраженным с увеличением количества испарившегося La₂O₃, то есть на последних стадиях эксперимента при низкой мольной доле La₂O₃. С этим может быть связано резкое уменьшение величин активностей La₂O₃ в рассматриваемой системе при содержании La₂O₃, меньшем 15 мол. %, согласно рисунку 19, что может объяснить некоторое несоответствие с фазовой диаграммой на рисунке 1, где твёрдый раствор на основе t-HfO₂ стабилен в интервале 0-5 мол. % La₂O₃. Что касается твёрдого раствора на основе гафната лантана, расположенного в области более высоких содержаний La₂O₃, его область гомогенности 24-38 мол. %, оцененная в настоящей работе, в пределах погрешности соответствует литературным данным о протяжённости твёрдого раствора со структурой пирохлора при температуре 2337 К согласно фазовой диаграмме системы La₂O₃-HfO₂, представленной на рисунке 1. Следует также отметить, что при содержании La₂O₃, большем 68 мол. %, активности La₂O₃ в рассматриваемой системе близки к единице. Это может свидетельствовать о существовании в равновесии фазы с высоким содержанием La₂O₃. Это не противоречит данным, приведённым на фазовой диаграмме системы La₂O₃-HfO₂, в соответствии с которой в концентрационном интервале 39-95 мол. % La₂O₃ системы La₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К существует твёрдый раствор на основе высокотемпературной кубической модификаций X-La₂O₃, содержащий от 85 до 95 мол. % La₂O₃.

Активности HfO₂ в твёрдых растворах системы La₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К, как отмечено ранее, рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема:

$$\ln \frac{a_{\text{HfO}_2}}{x_{\text{HfO}_2}} = \ln \frac{a_{\text{HfO}_2}^o}{x_{\text{HfO}_2}^o} - \int_{\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}^o}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}^o}}^{\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}}} \frac{x_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{HfO}_2}} d \ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}}, \quad (63)$$

где переменные, обозначенные символом « $^{\circ}$ », соответствуют составам рассматриваемой системы с известным значением активности HfO_2 . Например, в твёрдом растворе на основе $t\text{-HfO}_2$ величина $a_{\text{HfO}_2}^{\circ}$ соответствует образцу с нулевым содержанием La_2O_3 и равна единице. Для оценки термодинамических свойств в других областях твёрдых растворах P и $Hур$ в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ согласно рисунку 19 значения a_i° были приняты равными соответствующим величинам в последнем изученном составе твёрдых растворов T и P соответственно, поскольку в двухфазных областях $T + P$ и $P + Hур$ в бинарной системе активности компонентов должны оставаться постоянными. Рассчитанные значения активностей HfO_2 в последних изученных составах твёрдых растворов T и P в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и, как следствие, в двухфазных областях $T + P$ и $P + Hур$ составили соответственно (0.57 ± 0.04) и (0.19 ± 0.04) . Активности La_2O_3 в двухфазных областях $T + P$ и $P + Hур$, необходимые в качестве нижнего предела интегрирования в уравнении (63), были приняты равными соответственно $(3.1 \pm 1.0) \times 10^{-4}$ и $(1.0 \pm 0.2) \times 10^{-2}$.

С учётом отмеченных допущений, принятых при расчёте активностей HfO_2 в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ по уравнению Гиббса-Дюгема, найденные величины активностей HfO_2 рассматривались как оценочные. Значения активностей HfO_2 , оцененные по уравнению (63), а также величины избыточной энергии Гиббса и энергии Гиббса образования из оксидов, полученные по уравнениям (38) и (40), в твёрдых растворах T , P и $Hур$ системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К приведены в таблице 16.

Как следует из данных, приведённых в таблице 16, во всех твёрдых растворах исследованной системы наблюдались отрицательные отклонения от идеальности. Наименьшими значениями избыточной энергии Гиббса, которые можно связать с наиболее сильными отклонениями от идеального поведения, характеризовался твёрдый раствор P со структурой пироклора. Одной из причин этого обстоятельства может быть образование промежуточного соединения $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Для дальнейшего расчёта величин избыточной энергии Гиббса в многокомпонентных системах, содержащих оксиды РЗЭ и гафния, полуэмпирическими методами в предположении о существовании в исследованном концентрационном интервале непрерывного твёрдого раствора была проведена аппроксимация полученных экспериментальных данных изменения величин активностей La_2O_3 в зависимости от концентрации оксидов в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К полиномами Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [25].

Таблица 16 – Активности La_2O_3 и HfO_2 (a_i), значения избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) и энергии Гиббса образования из оксидов (ΔG), оцененные в твёрдых растворах T , P и Hyp системы La_2O_3 - HfO_2 при температуре 2337 К. Таблица воспроизведена из работы [156]

Содержание La_2O_3 , мол. дол.	$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$	a_{HfO_2}	$-\Delta G^E$, кДж/моль	$-\Delta G$, кДж/моль
Твёрдый раствор T с тетрагональной структурой				
0.040±0.006	$(1.9\pm 0.4)\times 10^{-6}$	0.90±0.02	9±1	12±2
0.050±0.008	$(0.5\pm 0.1)\times 10^{-5}$	0.86±0.02	11±1	15±2
0.061±0.009	$(1.3\pm 0.4)\times 10^{-5}$	0.82±0.03	12±2	17±2
0.07±0.01	$(1.8\pm 0.5)\times 10^{-5}$	0.79±0.03	14±2	19±2
0.08±0.01	$(3.5\pm 0.8)\times 10^{-5}$	0.76±0.03	15±2	21±3
0.09±0.01	$(0.5\pm 0.1)\times 10^{-4}$	0.73±0.03	17±2	23±3
0.10±0.01	$(0.7\pm 0.2)\times 10^{-4}$	0.71±0.03	18±2	24±3
0.11±0.02	$(0.8\pm 0.2)\times 10^{-4}$	0.69±0.03	19±2	26±3
0.12±0.02	$(1.3\pm 0.3)\times 10^{-4}$	0.66±0.03	21±2	28±3
0.13±0.02	$(1.5\pm 0.3)\times 10^{-4}$	0.64±0.03	22±2	30±3
0.14±0.02	$(1.7\pm 0.4)\times 10^{-4}$	0.62±0.03	23±3	31±3
0.15±0.02	$(2.6\pm 0.8)\times 10^{-4}$	0.59±0.04	24±3	33±3
Твёрдый раствор P со структурой пирохлора				
0.24±0.03	$(0.6\pm 0.2)\times 10^{-3}$	0.57±0.04	33±3	44±4
0.25±0.03	$(1.8\pm 0.5)\times 10^{-3}$	0.40±0.04	34±3	45±4
0.29±0.03	$(0.7\pm 0.2)\times 10^{-2}$	0.23±0.04	36±3	48±4
0.34±0.04	$(0.8\pm 0.2)\times 10^{-2}$	0.22±0.04	39±3	51±4
0.38±0.04	$(1.0\pm 0.2)\times 10^{-2}$	0.19±0.04	41±3	54±4
Гипотетический твёрдый раствора Hyp , который можно предположить на основе экспериментальных данных				
0.59±0.04	$(0.8\pm 0.2)\times 10^{-1}$	0.19±0.03	30±3	43±4
0.61±0.04	$(2.0\pm 0.4)\times 10^{-1}$	0.05±0.02	30±4	43±4
0.64±0.04	$(2.7\pm 0.6)\times 10^{-1}$	0.03±0.01	29±4	41±5
0.67±0.04	0.6±0.1	0.005±0.003	27±5	39±5
Примечание – Приведённые погрешности a_{HfO_2} и ΔG^E основаны на экспериментальных погрешностях $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ и мольной доли La_2O_3 из данной таблицы и не учитывают допущения, принятые при расчёте a_{HfO_2} по уравнению Гиббса-Дюгема (63).				

Полином Редлиха-Кистера для активностей La_2O_3 в бинарной системе La_2O_3 - HfO_2 имеет следующий вид [23]:

$$\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}} = x_{\text{HfO}_2}^2 [B + C(4x_{\text{La}_2\text{O}_3} - 1) + D(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})(5x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})], \quad (64)$$

где B , C и D – те же коэффициенты, что и в уравнении Редлиха-Кистера (46) для ΔG^E бинарной системы.

Для определения коэффициентов уравнения (64) использованы величины активностей La_2O_3 при температуре 2337 К, приведённые в таблице 9, в концентрационном интервале 4-65 мол. % La_2O_3 . В этом случае полученные величины коэффициентов уравнения (64) и, как следствие, (46) были следующими: $B = -(9.3 \pm 0.1)$, $C = -(0.7 \pm 0.3)$, $D = -(1.8 \pm 0.4)$. Указанные коэффициенты оказались значимыми на уровне значимости 0.05. Коэффициент детерминации R^2 составил 0.97. Корень квадратный из оценки дисперсии ошибок σ^2 был равен 0.48. Следует обратить внимание на целесообразность использования в уравнении (64) трёх коэффициентов для описания концентрационной зависимости активностей La_2O_3 . Это подтверждалось тем, что при использовании только двух коэффициентов B и C значение коэффициента C статистически незначимо отличалось от нуля на уровне значимости 0.05. Кроме того, на целесообразность использования трёх коэффициентов указывали и величины информационных критериев, которые имели меньшие значения для регрессионного уравнения с тремя коэффициентами. Например, критерий Шварца имел для уравнения с двумя коэффициентами значение 1.67, а для уравнения с тремя коэффициентами значение 1.47, что однозначно свидетельствует в пользу регрессии с тремя ненулевыми коэффициентами.

Полином Вильсона для активностей La_2O_3 в бинарной системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ имеет следующий вид [25]:

$$\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}} = -\ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{LH} x_{\text{HfO}_2}) + x_{\text{HfO}_2} \left[\frac{\Lambda_{LH}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{LH} x_{\text{HfO}_2}} - \frac{\Lambda_{HL}}{\Lambda_{HL} x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{HfO}_2}} \right], \quad (65)$$

где Λ_{LH} и Λ_{HL} – те же коэффициенты, что и в уравнении Вильсона (47) для ΔG^E бинарной системы. Величины Λ_{LH} и Λ_{HL} , определённые на основе активностей La_2O_3 в концентрационном интервале 4-65 мол. % La_2O_3 рассматриваемой системы при температуре 2337 К, были равны соответственно 34.33 и 10.40. Коэффициент детерминации R^2 составил 0.95, а корень квадратный из оценки дисперсии ошибок σ^2 был равен 0.59.

Как отмечено выше в подразделе 2.4, при расчёте по методу Вильсона с привлечением коэффициентов Λ_{LH} и Λ_{HL} можно оценить концентрационные зависимости энтальпий смешения (ΔH_{LH}) и избыточных энтропий (ΔS^E_{LH}) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К согласно уравнениям (50) и (51). Таким образом, концентрационные зависимости указанных величин (в кДж/моль и Дж/(моль×К)) в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в концентрационном интервале 4-65 мол. % La_2O_3 описываются следующими соотношениями согласно подходу Вильсона:

$$\Delta H_{LH} = -84.737 \frac{34.33 x_{\text{La}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 34.33 x_{\text{HfO}_2}} - 29.468 \frac{10.40 x_{\text{La}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2}}{10.40 x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{HfO}_2}}, \quad (66)$$

$$\Delta S_{LH}^E = R(x_{La_2O_3} \ln(x_{La_2O_3} + 34.33x_{HfO_2}) + x_{HfO_2} \ln(10.40x_{La_2O_3} + x_{HfO_2})) - \frac{34.33x_{La_2O_3}x_{HfO_2}}{(x_{La_2O_3} + 34.33x_{HfO_2})} \frac{84.737}{2.337} - \frac{10.40x_{La_2O_3}x_{HfO_2}}{(10.40x_{La_2O_3} + x_{HfO_2})} \frac{29.468}{2.337}. \quad (67)$$

4.2.2 Системы Sm₂O₃-Y₂O₃ и Sm₂O₃-HfO₂

Как отмечено в подразделах 3.2 и 3.3, в системах Sm₂O₃-Y₂O₃ и Sm₂O₃-HfO₂ при температуре 2373 К экспериментально получены активности только одного компонента – Sm₂O₃. Активности второго компонента (Y₂O₃ или HfO₂) рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема в предположении о существовании в исследованных системах непрерывного твёрдого раствора при температуре 2373 К. Концентрационные зависимости активностей Sm₂O₃ и Y₂O₃ в системе Sm₂O₃-Y₂O₃, а также Sm₂O₃ и HfO₂ в системе Sm₂O₃-HfO₂ при указанной температуре представлены на рисунке 20.

Величины энергий Гиббса образования из оксидов и избыточных энергий Гиббса в системах Sm₂O₃-Y₂O₃ и Sm₂O₃-HfO₂ были определены по уравнениям (38) и (40) соответственно с использованием значений активностей компонентов в рассматриваемой системе. Полученные данные приведены в таблицах 17 и 18. При температуре 2373 К значения избыточных энергий Гиббса свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в системах Sm₂O₃-Y₂O₃ и Sm₂O₃-HfO₂. Это противоречит результатам оптимизации фазовых равновесий в системе Sm₂O₃-Y₂O₃ в работе [34], в которой, как отмечено выше в разделе 1.4, получены положительные отклонения от идеального поведения в твёрдых растворах рассматриваемой системы. Одной из возможных причин указанного несоответствия может быть то обстоятельство, что в работе [34] для расчёта параметров смешения в твёрдых растворах системы Sm₂O₃-Y₂O₃ использованы только литературные данные о фазовых равновесиях в данной системе без привлечения информации о термодинамических свойствах, которая в настоящем исследовании получена впервые. Использование для оптимизации фазовой диаграммы только данных о фазовых равновесиях может приводить к получению не до конца корректного термодинамического описания исследуемой системы, что, по-видимому, имело место в работе [34]. Таким образом, результаты настоящего исследования свидетельствуют о необходимости проведения дальнейшей оптимизации равновесий в системе Sm₂O₃-Y₂O₃ с привлечением как экспериментальной информации о фазовых соотношениях, так и впервые полученных в данной работе значений термодинамических свойств рассматриваемой системы.

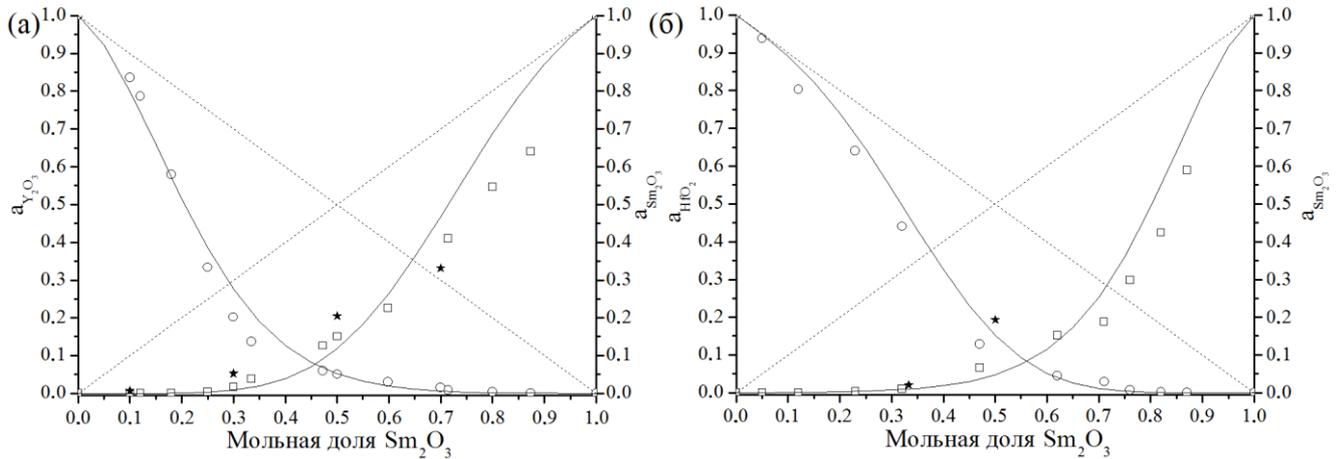


Рисунок 20 – Активности Sm_2O_3 (\square , \star) и Y_2O_3 (O) в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 (a), а также Sm_2O_3 (\square , \star) и HfO_2 (O) в системе Sm_2O_3 - HfO_2 (б) при температуре 2373 К. Активности Sm_2O_3 в указанных системах получены: \square – с использованием данных о полном изотермическом испарении образцов № 1-S (a) и № 6-S (б), \star – при испарении образцов №№ 2-5-S (a), а также №№ 7-S и 8-S (б). Точечные линии соответствуют идеальному поведению рассматриваемых систем. Сплошные линии – результаты аппроксимации значений активностей компонентов согласно уравнениям Редлиха-Кистера (68) и (69). Рисунок воспроизведён из работы [153]

Таблица 17 – Значения энергии Гиббса образования из оксидов (ΔG) и избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 при температуре 2373 К, полученные в настоящей работе. ΔG_{RK}^E и ΔG_{Wil}^E – результаты аппроксимации экспериментальных величин ΔG^E полиномами Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [25] соответственно

Энергии Гиббса в кДж/моль

Содержание компонентов, мол. %		$-\Delta G$	$-\Delta G^E$	$-\Delta G_{RK}^E$	$-\Delta G_{Wil}^E$
Sm_2O_3	Y_2O_3				
87	13	24	16	13	16
80	20	32	22	21	22
70	30	40	28	28	28
60	40	45	32	34	32
50	50	48	34	36	34
33	67	48	35	34	33
30	70	46	34	33	32
25	75	43	32	30	30
18	82	35	26	24	26
12	88	26	18	18	21

Таблица 18 – Значения энергии Гиббса образования из оксидов (ΔG) и избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, полученные в настоящей работе.

ΔG_{RK}^E и ΔG_{Wil}^E – результаты аппроксимации экспериментальных величин ΔG^E полиномами Редлиха-Кистера [23] и Вильсона [25] соответственно

Энергии Гиббса в кДж/моль

Содержание компонентов, мол. %		$-\Delta G$	$-\Delta G^E$	$-\Delta G_{RK}^E$	$-\Delta G_{Wil}^E$
Sm_2O_3	HfO_2				
87	13	30	22	20	23
82	18	36	27	25	27
76	24	41	30	30	30
71	29	44	32	33	32
62	38	46	33	35	33
47	53	47	33	34	32
32	68	40	27	27	26
23	77	32	21	20	21
12	88	20	13	12	13
5	95	10	6	5	6

Значения избыточной энергии Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К были также аппроксимированы полиномами Редлиха-Кистера (46). Методом наименьших квадратов были получены следующие величины коэффициентов: $B = -(7.4 \pm 0.1)$ и $C = (1.6 \pm 0.3)$ для системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($R^2 = 0.99$, $\sigma = 1.4$ кДж/моль), а также $B = -(7.1 \pm 0.1)$ и $C = -(2.3 \pm 0.3)$ для системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ($R^2 = 0.99$, $\sigma = 1.4$ кДж/моль). Ограниченное число полученных значений избыточных энергий Гиббса, а также погрешности определения экспериментальных данных свидетельствовали о нецелесообразности использования для описания концентрационных зависимостей ΔG^E уравнений Редлиха-Кистера с тремя коэффициентами. Значения ΔG^E в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, определённые с привлечением найденных значений коэффициентов уравнения Редлиха-Кистера [23], приведены в таблицах 17 и 18. Таким образом, концентрационные зависимости активностей компонентов в изученных системах могут быть выражены согласно уравнению Редлиха-Кистера следующим образом:

$$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \exp(x_A^2 [B + C(4x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - 1)]), \quad (68)$$

$$a_A = x_A \exp(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}^2 [B + C(4x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - 3)]), \quad (69)$$

где A соответствует Y_2O_3 или HfO_2 ;

B и C – коэффициенты, имеющие те же значения, что и в уравнении (46) концентрационной зависимости ΔG^E .

Концентрационные зависимости активностей компонентов в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ в соответствии с уравнениями (68) и (69) при сопоставлении с экспериментальными данными даны на рисунке 20.

Необходимо отметить, что, как показано в [168], уравнение Редлиха-Кистера с двумя коэффициентами однозначно соответствует модели субрегулярных растворов [169]. Таким образом, настоящее рассмотрение свидетельствует о том, что концентрационные зависимости термодинамических свойств (избыточных энергий Гиббса и активностей компонентов) в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов при корне квадратном из оценки дисперсии ошибок, равном 1.4 кДж/моль, для случае описания концентрационной зависимости ΔG^E .

Значения избыточных энергий Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ сопоставлены с ранее полученными данными в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [157,191], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [192], $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [118], а также $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [41], $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [41] на рисунке 21. Все указанные системы, кроме $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, были изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Величины ΔG^E в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ рассчитаны в [157] на основе термодинамической оптимизации фазовых равновесий [191]. Для дальнейшего сопоставления значений ΔG^E в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ на рисунке 21 эти данные пересчитаны к температуре 2373 К в предположении о линейной зависимости от температуры.

Как следует из величин, приведённых на рисунке 21а, степень отклонения от идеальности в системах $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ близка в пределах экспериментальной погрешности определения величин избыточных энергий Гиббса и значительно отличается от поведения систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Особый интерес вызывает несоответствие степени отклонения от идеального поведения в случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, поскольку, как широко известно, оксиды лантаноидов демонстрируют значительное сходство химических свойств с учётом вторичной периодичности, обусловленной закономерным изменением электронной конфигурации ионов лантаноидов. Одна из возможных причин указанного несоответствия может быть связана с тем, что термодинамическое описание системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ было получено [191] в рамках подхода CALPHAD [26,27] только по экспериментальным данным о фазовых равновесиях в рассматриваемой системе, что может приводить к значительным погрешностям рассчитанных значений термодинамических свойств. Таким образом, проведённый анализ свидетельствует о целесообразности экспериментального изучения

термодинамических свойств в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при высоких температурах с целью дальнейшей оптимизации фазовых равновесий в данной системе.

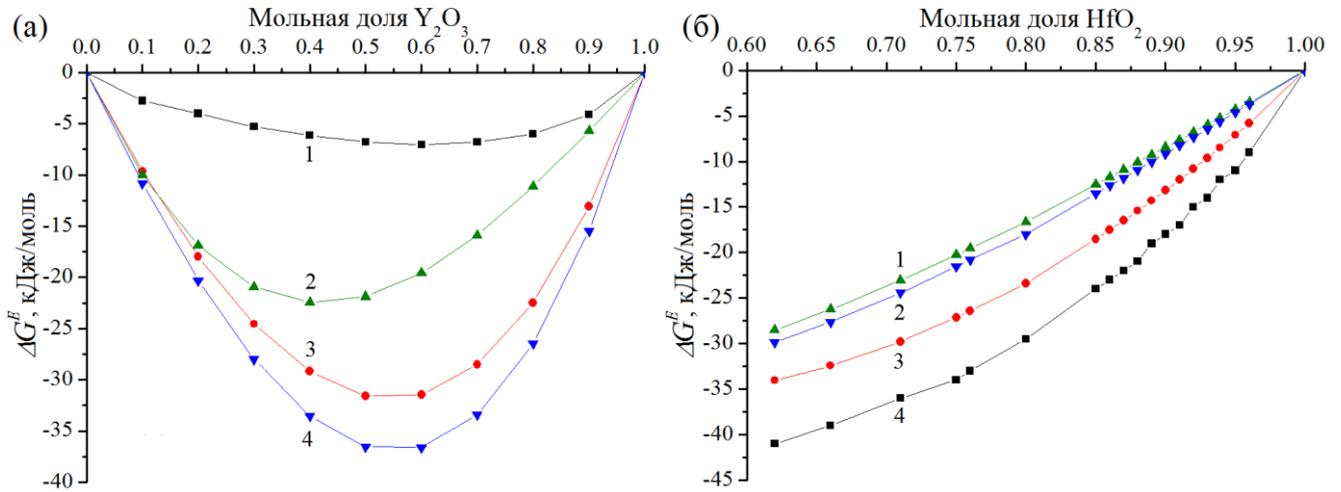


Рисунок 21 – Концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса (ΔG^E) в системах (а): $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (1) [157,191], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (2) [118], $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (3) [192] и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (4), а также (б): $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (1) [41], $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (2), $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (3) [41] и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ (4) при температуре 2373 К [153]

Как следует из данных, представленных на рисунке 21b, величины избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ не отличаются в пределах погрешности определения от соответствующих значений в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и характеризуются меньшими отклонениями от идеального поведения по сравнению с системами $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Наибольшие отрицательные отклонения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ могут быть связаны с более интенсивным взаимодействием оксида лантана с оксидом гафния вследствие большей химической активности La_2O_3 по сравнению с другими оксидами РЗЭ. Более выраженные отклонения от идеального поведения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, чем в системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, коррелировали с результатами определения энтальпий смешения гафнатов лантана и гадолиния со структурой пирохлора, полученными в работе [128]. Методом калориметрии растворения путём сброса показано [128], что энтальпия смешения $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ была в два раза меньше (или по абсолютной величине больше), чем энтальпия смешения $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$. Это могло быть наиболее важным фактором, обусловившим наибольшие отрицательные отклонения в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Однако необходимо также отметить, что, хотя можно было бы ожидать монотонного изменения термодинамических свойств систем, содержащих оксиды лантаноидов, в порядке увеличения атомного номера соответствующих элементов, тенденция изменения степени отклонения от идеальности, проиллюстрированная на рисунке 21, характеризовалась уменьшением величин

ΔG^E в ряду $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Это может быть связано с хорошо известным явлением вторичной периодичности в ряду лантаноидов из-за изменения электронного строения. Наблюдаемая тенденция может быть сопоставлена с порядком изменения электронной конфигурации трёхзарядных ионов лантаноидов: ионы La^{3+} и Gd^{3+} характеризуются устойчивыми конфигурациями $4f^0 5d^0 6s^0$ и $4f^7 5d^0 6s^0$, тогда как ионы Nd^{3+} и Sm^{3+} имеют менее стабильные $4f^3 5d^0 6s^0$ и $4f^5 5d^0 6s^0$ соответственно.

Значения избыточной энергии Гиббса в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К были также аппроксимированы полиномами Вильсона (47). Методом наименьших квадратов были получены следующие величины коэффициентов при указанной температуре: $A_{SY} = 7.17$ и $A_{YS} = 13.91$ для системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ ($R^2 = 0.990$, $\sigma = 1.5$ кДж/моль), а также $A_{SH} = 17.20$ и $A_{HS} = 4.72$ для системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ ($R^2 = 0.997$, $\sigma = 0.6$ кДж/моль). Следует отметить, что уравнение Редлиха-Кистера с двумя коэффициентами и уравнение Вильсона позволяют описать экспериментальные данные о ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ с равной достоверностью. Однако, как следует из приведённых величин коэффициента детерминации (R^2) и корня квадратного из оценки дисперсии ошибок (σ), в случае системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ корректность описания экспериментальных величин ΔG^E уравнением Вильсона выше. Значения ΔG^E в системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, определённые с привлечением найденных величин коэффициентов уравнения Вильсона (47), приведены в таблицах 17 и 18.

Как отмечено выше в подразделе 2.4, согласно подходу Вильсона с привлечением коэффициентов A_{ij} и A_{ji} можно оценить концентрационные зависимости энтальпий смешения (ΔH_{ij}) и избыточных энтропий (ΔS_{ij}^E) в изученных бинарных системах при температуре 2373 К согласно уравнениям (50) и (51). Таким образом, концентрационные зависимости указанных величин (в кДж/моль и Дж/(моль×К)) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ при указанной температуре описываются с привлечением метода Вильсона следующими соотношениями:

$$\Delta H_{SY} = -38.617 \frac{7.17x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + 7.17x_{\text{Y}_2\text{O}_3}} - 52.177 \frac{13.91x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{13.91x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + x_{\text{Y}_2\text{O}_3}}, \quad (70)$$

$$\Delta S_{SY}^E = R(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \ln(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + 7.17x_{\text{Y}_2\text{O}_3}) + x_{\text{Y}_2\text{O}_3} \ln(13.91x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + x_{\text{Y}_2\text{O}_3})) - \frac{7.17x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + 7.17x_{\text{Y}_2\text{O}_3})} \frac{38.617}{2.373} - \frac{13.91x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{Y}_2\text{O}_3}}{(13.91x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + x_{\text{Y}_2\text{O}_3})} \frac{52.177}{2.373}. \quad (71)$$

Концентрационные зависимости энтальпий смешения и избыточных энтропий в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К согласно подходу Вильсона имеют следующий вид:

$$\Delta H_{SH} = -70.154 \frac{17.20x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{HfO}_2}}{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + 17.20x_{\text{HfO}_2}} - 16.593 \frac{4.72x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}x_{\text{HfO}_2}}{4.72x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + x_{\text{HfO}_2}}, \quad (72)$$

$$\Delta S_{SH}^E = R(x_{Sm_2O_3} \ln(x_{Sm_2O_3} + 17.20x_{HfO_2}) + x_{HfO_2} \ln(4.72x_{Sm_2O_3} + x_{HfO_2})) - \frac{17.20x_{Sm_2O_3}x_{HfO_2}}{(x_{Sm_2O_3} + 17.20x_{HfO_2})} \frac{70.154}{2.373} - \frac{4.72x_{Sm_2O_3}x_{HfO_2}}{(4.72x_{Sm_2O_3} + x_{HfO_2})} \frac{16.593}{2.373}. \quad (73)$$

4.2.3 Система La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂

Как следует из данных, приведённых в таблице 12 и в таблицах В.1-В.13 в приложении В, скорости испарения образцов керамики на основе системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К уменьшались с уменьшением содержания La₂O₃ и при приближении состава конденсированной фазы образца к бинарной системе Y₂O₃-HfO₂. Испарение образцов №№ 1-4-L, расположенных в концентрационных областях, соответствующих твёрдому раствору со структурой пирохлора, также характеризовались низкими скоростями перехода компонентов системы в газовую фазу. Следовательно, для получения материалов высшей огнеупорности на основе системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ целесообразно использовать образцы керамики в данной системе с низким содержанием La₂O₃ вблизи бинарной системы Y₂O₃-HfO₂ или в концентрационных интервалах, соответствующих твёрдому раствору со структурой пирохлора.

Величины активностей La₂O₃ и Y₂O₃ в системе La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2337 К могут быть сопоставлены со значениями активностей Gd₂O₃ и Y₂O₃ в системе Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, определёнными ранее [193]. Показано, что в образцах с равным содержанием оксидов лантаноидов, иттрия и гафния активности La₂O₃ в среднем на порядок ниже, чем активности Gd₂O₃. Отмеченное соотношение активностей La₂O₃ к Gd₂O₃ может быть вызвано большей химической активностью оксида лантана и, следовательно, более сильным взаимодействием оксидов лантана и гафния по сравнению со взаимодействием оксидов гадолиния и гафния. Другая возможная причина меньших значений активностей La₂O₃ в системе La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ может быть предложена в рамках кислотно-основной концепции [194]. Известно [194], что основные свойства оксидов лантаноидов уменьшаются с увеличением атомного номера элемента. Большое различие в кислотно-основных свойствах оксидов лантана и гафния по сравнению с оксидами гадолиния и гафния может приводить к более сильному взаимодействию La₂O₃ и HfO₂ и меньшим значениями активностей La₂O₃ в системе La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, чем активностей Gd₂O₃ в системе Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂.

Активности HfO₂ в системе La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ ввиду невозможности экспериментального определения при температуре 2337 К из-за низких парциальных давлений пара HfO, лежавших ниже предела чувствительности масс-спектрометра (10⁻³ Па), рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема в образцах №№1-4-L, соответствующих области гомогенности твёрдого раствора со

структурой пироклора согласно фазовой диаграмме [99]. Величины активностей HfO_2 , а также избыточной энергии Гиббса, полученной по уравнению (40) в образцах №№ 1-4-L при температуре 2337 К, приведены в таблице 19. Как следует из данных об активностях компонентов и величин избыточной энергии Гиббса, приведённых в таблице 19, в твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пироклора наблюдались отрицательные отклонения от идеального поведения при температуре 2337 К.

Таблица 19 – Значения активностей HfO_2 (a_{HfO_2}) и величины избыточной энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2337 К, определённые на основе экспериментальных данных (I) и рассчитанные методами Колера (II), Тупа (III), Редлиха-Кистера (IV) и Вильсона (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах

Содержание оксидов в образцах, мол. %			a_{HfO_2} $\pm 40\%$	$-\Delta G^E$, кДж/моль					I-V , кДж/моль	I-V / I ×100, %
La_2O_3	Y_2O_3	HfO_2		I	II	III	IV	V		
31.7	5.0	63.3	0.12	33±4	41	40	40	39	5	16
30.0	10.0	60.0	0.06	30±4	40	39	40	39	9	30
28.3	15.0	56.7	0.12	27±4	40	38	39	38	11	39
26.7	20.0	53.3	0.24	27±8	39	37	38	37	11	40
Среднее:									9	31

В настоящем исследовании предпринята попытка расчёта величин избыточной энергии Гиббса в образцах №№ 1-4-L системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ по соответствующим данным в бинарных системах полуэмпирическими методами Колера (41), Тупа (42), Редлиха-Кистера (48) и Вильсона (52). Были использованы следующие данные в бинарных системах для проведения расчётов: избыточные энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученные в настоящей работе при температуре 2337 К, и избыточные энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, полученные ранее [195] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температуре 2843 К и пересчитанные к температуре 2337 К в предположении о линейной зависимости ΔG^E от температуры. Отсутствие экспериментальных данных о термодинамических свойствах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ привело к необходимости использования значений ΔG^E , рассчитанных в работе [157] при температуре 2337 К на основе термодинамической оптимизации фазовых равновесий в этой системе в работе [191]. Следует подчеркнуть, что применение полуэмпирических методов Тупа (42), Редлиха-Кистера (48) и Вильсона (52) для расчёта избыточных энергий Гиббса в оксидных огнеупорных системах выполнено впервые, что подчёркивает новизну настоящего исследования.

Как следует из данных, приведённых в таблице 19, величины избыточной энергии Гиббса, полученные различными полуэмпирическими методами, соответствуют друг другу в пределах 2 кДж/моль или 4 %. Наилучшее соответствие между экспериментальными и расчётными значениями получено при использовании метода Вильсона, причем среднее отклонение рассчитанных от экспериментальных величин составило 9 кДж/моль или 31 %. Это свидетельствует о том, что метод Вильсона может использоваться для оценки избыточной энергии Гиббса в твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пироклора при содержании Y_2O_3 , не превышающем 20 мол. %. При этом следует иметь в виду, что во всех изученных образцах рассчитанные значения избыточной энергии Гиббса ниже экспериментальных данных. Одной из возможных причин указанного отклонения между рассчитанными и экспериментальными величинами могли быть трёхкомпонентные взаимодействия в рассматриваемом твёрдом растворе, которые не учитываются в использованных полуэмпирических методах и увеличивают значения избыточной энергии Гиббса, найденные экспериментально, по сравнению с величинами, рассчитанными только при аддитивном учёте вкладов бинарных систем.

Для более достоверной интерполяции экспериментальных величин избыточной энергии Гиббса в твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пироклора можно использовать уравнение Редлиха-Кистера (48) с ненулевыми коэффициентами, определяемыми по экспериментальным данным для трёхкомпонентных систем. Очевидно, что количество экспериментальных данных, полученных в твёрдом растворе со структурой пироклора, позволяет найти величину не более одного обсуждаемого коэффициента в уравнении Редлиха-Кистера, то есть только коэффициента D_0 из соотношения (48). Оцененное методом наименьших квадратов значение D_0 составило (24.5 ± 2.3) , что привело к среднему отклонению рассчитанных величин избыточной энергии Гиббса от экспериментальных данных в образцах №№ 1-4-L, равному 1.5 кДж/моль или 5 %. Для сравнения среднее отклонение рассчитанных от экспериментальных значений в случае применения полуэмпирического метода Редлиха-Кистера составило 10 кДж/моль или 35 %. Таким образом, концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG_{LYH}^E , в кДж/моль) в твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пироклора при температуре 2337 К может быть описана следующим уравнением:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta G_{LYH}^E}{2337R} = & x_{\text{La}_2\text{O}_3} x_{\text{Y}_2\text{O}_3} [-1.4 - 0.5(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Y}_2\text{O}_3}) + 4.4 \times 10^{-3} (x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Y}_2\text{O}_3})^2 - 8.2 \times 10^{-2} * (x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Y}_2\text{O}_3})^3 - \\ & - 1.5(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Y}_2\text{O}_3})^4] + x_{\text{La}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2} [-9.3 - 0.7(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2}) - 1.8(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})^2] + \\ & + x_{\text{Y}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2} [-4.8 + 1.8(x_{\text{Y}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})] + 24.5 x_{\text{La}_2\text{O}_3} x_{\text{Y}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2}, \end{aligned} \quad (74)$$

где коэффициенты $B_{LY} = -1.4$, $C_{LY} = -0.5$, $D_{LY} = 4.4 \times 10^{-3}$, $E_{LY} = -8.2 \times 10^{-2}$ и $F_{LY} = -1.5$ рассчитаны по данным об избыточной энергии Гиббса в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ [157,191];

коэффициенты $B_{LH} = -9.3$, $C_{LH} = -0.7$ и $D_{LH} = -1.8$ определены в настоящей работе при изучении термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;

коэффициенты $B_{YH} = -4.8$ и $C_{YH} = 1.8$ получены по данным об избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [195];

коэффициент $D_0 = 24.5$ найден в настоящей работе при изучении термодинамических свойств в твёрдом растворе системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ со структурой пироклора.

4.2.4 Система $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$

Как следует из данных, приведённых в таблицах 13 и 14, парциальные давления молекулярных форм пара и активности Sm_2O_3 , полученные при испарении образцов №№ 10-12-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, в 1.5-5.5 раза превышают соответствующие значения, найденные для аналогичных составов, оцененных при полном изотермическом испарении образца № 9-S. Как уже отмечено выше, одна из причин указанного несоответствия может быть связана с обеднением поверхности зёрен образца легколетучим компонентом при продолжительной высокотемпературной выдержке и диффузионными ограничениями, препятствующими поступлению Sm_2O_3 из объёма зёрен к поверхности для последующего испарения. Это может приводить к снижению скорости перехода Sm_2O_3 в газовую фазу и, следовательно, к уменьшению получаемых экспериментально величин парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом и активностей Sm_2O_3 в изученной системе.

Следует отметить, что указанный эффект занижения данных, полученных для составов конденсированной фазы, образовавшихся в результате полного изотермического испарения образца, по сравнению с величинами, найденными в образцах заданного состава, как правило, возрастает с увеличением количества испарившегося компонента и является более выраженным для многокомпонентных систем по сравнению с бинарными системами. Таким образом, результаты, полученные при полном изотермическом испарении образца № 9-S для составов, соответствующих образцам №№ 10-12-S, целесообразно рассматривать как оценочные. В дальнейшем рассмотрении использованы только данные, найденные в первый момент при испарении исходного состава образцов №№ 9-20-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

Значения избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были оценены методом Даркена [166] в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора в изученной концентрационной области. Как известно [160], метод Даркена [166] даёт

возможность расчёта избыточной энергии Гиббса в трёхкомпонентной системе, когда известны термодинамические свойства только одного компонента. В настоящей работе в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ таким компонентом является Sm_2O_3 . Следовательно, для оценки избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой системе выполнено интегрирование выражения, содержащего избыточный химический потенциал Sm_2O_3 , вдоль концентрационного сечения с постоянным соотношением мольных долей Y_2O_3 и HfO_2 :

$$\Delta G^E = (1 - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) \left[\Delta G_{\text{YH}}^E(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}=0) + \int_0^{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} \frac{\Delta \mu^E_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(1 - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})^2} dx_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \right]_{\substack{x_{\text{Y}_2\text{O}_3} \\ x_{\text{HfO}_2}}}, \quad (75)$$

где $\Delta G_{\text{YH}}^E(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}=0)$ – это величина избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с тем же соотношением мольных долей Y_2O_3 и HfO_2 , что и в трёхкомпонентной системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Избыточные энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ приняты согласно работе [195] в предположении о линейной зависимости от температуры.

Значения избыточной энергии Гиббса, оцененные по уравнению (75) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, приведены в таблице 20 и свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеальности.

В настоящей работе также рассмотрена возможность расчёта избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ по соответствующим данным в бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Туа, Редлиха-Кистера и Вильсона соответственно по уравнениям (41), (42), (48) и (52) при сопоставлении с экспериментальными величинами. Для расчёта использованы следующие данные в соответствующих бинарных системах. Избыточные энергии Гиббса в бинарных системах $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ были впервые получены в настоящей работе (таблицы 17 и 18). Термодинамические свойства системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, изучены ранее [195] масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при температуре 2843 К и были пересчитаны к температуре 2373 К в предположении о линейной зависимости ΔG^E от температуры. Результаты расчёта избыточных энергий Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ полуэмпирическими методами приведены в таблице 20 и на рисунке 22 для концентрационного сечения при соотношении мольных долей Y_2O_3 и HfO_2 , равном единице.

На рисунке 22 отчётливо видны основные тенденции отклонения рассчитанных и экспериментальных значений избыточных энергий Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К. Величины избыточной энергии Гиббса, рассчитанные методами Колера, Туа и Редлиха-Кистера, соответствовали друг другу в среднем в пределах 0.4 кДж/моль или 1 %. При этом концентрационная зависимость ΔG^E , полученная методом Вильсона, отличалась от результатов расчёта другими методами в среднем на 3 кДж/моль или на 8 %.

Таблица 20 – Избыточные энергии Гиббса (ΔG^E) в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, определённые методом Даркена [166] на основе экспериментальных значений активностей Sm_2O_3 в образцах №№ 9-20-S (I), значений активностей Sm_2O_3 , полученных на основе изотермы испарения образца № 9-S (II), а также рассчитанные полуэмпирическими методами Колера (III), Туа (IV), Редлиха-Кистера (V) и Вильсона (VI)

Энергии Гиббса в кДж/моль

№№ образца	Содержание компонентов, мол. %			$-\Delta G^E$					
	Sm_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	I	II	III	IV	V	VI
9-S	48.4	25.8	25.8	19.4	29.5	42.5	42.4	42.4	37.8
10-S	37.8	31.3	30.7	22.2	31.7	42.9	43.0	42.8	38.2
11-S	24.5	37.8	37.5	25.5	31.5	39.8	40.5	39.9	37.0
12-S	12.6	44.0	43.1	26.9	30.0	33.2	34.1	33.4	33.7
13-S	50.2	37.3	12.4	16.5	-	40.6	40.6	40.5	36.6
14-S	37.2	47.0	15.6	18.7	-	41.2	41.4	41.1	37.1
15-S	24.5	56.8	18.6	19.6	-	37.2	37.7	37.2	35.1
16-S	12.4	65.5	22.0	18.3	-	28.2	28.9	28.4	30.0
17-S	50.3	12.6	36.9	23.4	-	40.6	40.3	40.5	36.4
18-S	37.0	15.4	47.3	26.5	-	39.7	39.6	39.7	36.1
19-S	25.4	18.9	55.5	29.2	-	35.7	35.9	35.8	34.2
20-S	12.5	22.3	64.9	28.7	-	29.3	29.7	29.4	30.8
Среднее абсолютное отклонение от I, кДж/моль						15	15	15	12
Среднее относительное отклонение от I, %						71	71	71	60

Следует отметить значительное различие результатов, полученных методами Колера, Туа и Редлиха-Кистера, от величины избыточной энергии Гиббса, рассчитанной по методу Вильсона, в концентрационной области вблизи бинарной системы $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Одна из причин указанного отклонения заключается в различном учёте температурной зависимости избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. При использовании методов Колера, Туа и Редлиха-Кистера концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой бинарной системе описывалась уравнением Редлиха-Кистера (46). Пересчёт величин избыточной энергии Гиббса от температуры 2843 К к температуре 2373 К выполнен в предположении о линейной зависимости с учётом влияния температуры только на величину коэффициента RT при постоянстве коэффициентов B и C в уравнении Редлиха-Кистера (46). В полуэмпирическом методе Вильсона концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ описывалась полиномом Вильсона (47). Температурная зависимость избыточной энергии Гиббса в изученной бинарной системе учитывалась по

стандартной методике, разработанной в [25], с привлечением зависимости коэффициентов A_{ij} и A_{ji} полинома Вильсона от температуры согласно уравнению (49). Это привело к различным значениям избыточной энергии Гиббса на рисунке 22 при нулевой мольной доле Sm_2O_3 в результате использования различных полуэмпирических подходов: с одной стороны, методов Колера, Тупа, Редлиха-Кистера, а с другой стороны, метода Вильсона.

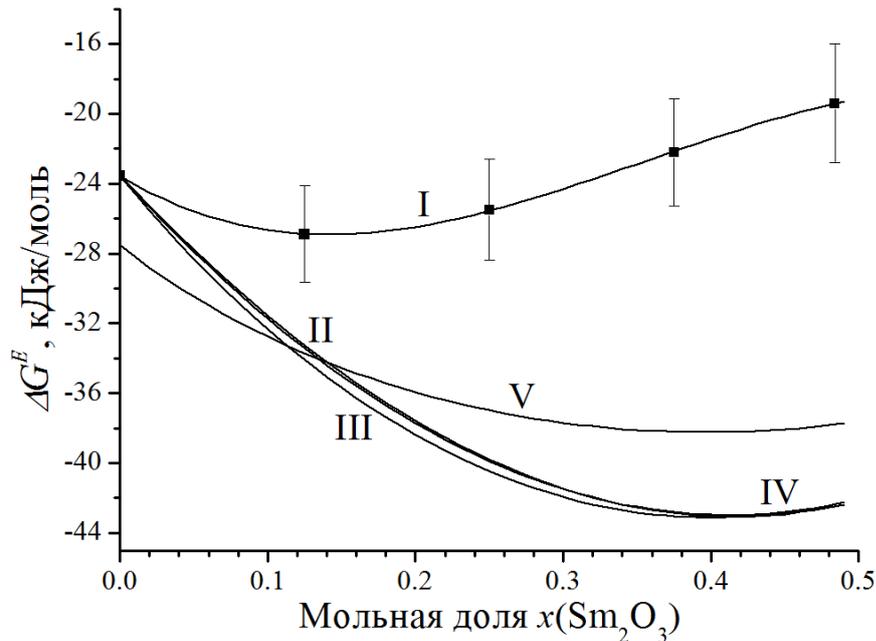


Рисунок 22 – Концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса в системе Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 при температуре 2373 К и при соотношении мольных долей Y_2O_3 и HfO_2 , равном 1:1 – эксперимент, II, III, IV и V – методы Колера, Тупа, Редлиха-Кистера и Вильсона соответственно

В результате обобщения полученных результатов при изучении системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 можно сделать заключение, что при содержании Sm_2O_3 , меньшем 13 мол. %, наилучшее соответствие между расчётными и экспериментальными данными получено при использовании метода Колера, где в интервале 0-13 мол. % Sm_2O_3 среднее отклонение рассчитанных от экспериментальных величин составило 6 кДж/моль или 26 %. В концентрационном интервале, удалённом от бинарной системы Y_2O_3 - HfO_2 , наилучшее соответствие с экспериментальными данными было получено при расчете по методу Вильсона при среднем отклонении 14 кДж/моль, что составляет 69 %. Очевидно, что при увеличении содержания Sm_2O_3 в изученном концентрационном интервале системы Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 возрастает отклонение рассчитанных значений ΔG^E от величин, найденных экспериментально. Таким образом, можно сделать вывод о том, что методы Колера, Редлиха-Кистера и Тупа могут быть использованы в дальнейшем для

оценки избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и сходных с нею систем на основе оксидов гафния и РЗЭ при высоких температурах, в частности, в концентрационных областях, прилегающих к бинарной системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при содержании Sm_2O_3 , не превышающем 13 мол. %.

Для более достоверной интерполяции экспериментальных величин избыточной энергии Гиббса в гипотетическом твёрдом растворе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ можно использовать уравнение Редлиха-Кистера (48) с ненулевыми коэффициентами, определяемыми по экспериментальным данным для трёхкомпонентных систем. Оцененные методом наименьших квадратов значения коэффициентов D_0 , D_1 и D_2 составили (26.7 ± 0.9) , (53.0 ± 2.9) и (27.9 ± 9.9) , что привело к среднему отклонению рассчитанных величин избыточной энергии Гиббса от экспериментальных данных в образцах №№ 9-20-S, равному 1.5 кДж/моль или 7 %. Для сравнения среднее отклонение рассчитанных от экспериментальных значений в случае применения полуэмпирического метода Редлиха-Кистера – 15 кДж/моль или 71 %, таблица 20.

Таким образом, концентрационная зависимость избыточной энергии Гиббса (ΔG_{SYH}^E , в кДж/моль) в гипотетическом твёрдом растворе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К может быть описана следующим уравнением Редлиха-Кистера:

$$\frac{\Delta G_{SYH}^E}{2373R} = x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} x_{\text{Y}_2\text{O}_3} [-7.4 + 1.6(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - x_{\text{Y}_2\text{O}_3})] + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2} [-7.1 - 2.3(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})] + x_{\text{Y}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2} [-4.8 + 1.8(x_{\text{Y}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})] + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} x_{\text{Y}_2\text{O}_3} x_{\text{HfO}_2} [26.7 + 53.0(x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2}) + 27.9(x_{\text{Y}_2\text{O}_3} - x_{\text{HfO}_2})^2], \quad (76)$$

где коэффициенты $B_{SY} = -7.4$ и $C_{SY} = 1.6$ определены в настоящей работе при изучении термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$;

коэффициенты $B_{SH} = -7.1$ и $C_{SH} = -2.3$ определены в настоящей работе при изучении термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;

коэффициенты $B_{YH} = -4.8$ и $C_{YH} = 1.8$ получены по данным об избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ [195];

коэффициенты $D_0 = 26.7$, $D_1 = 53.0$ и $D_2 = 27.9$ найдены в настоящей работе при изучении термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$.

4.2.5 Системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$

Как следует из данных, приведённых в таблице 15, образцы системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ являются более легколетучими по сравнению с образцами керамики на основе системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при равных содержаниях компонентов. Скорости испарения образцов №№ 16-L и 17-L были на порядок определяемой величины выше, чем соответствующие

значения для образцов №№ 21-S и 22-S при равных температурах. Эти данные находятся в полном соответствии с полученной ранее информацией об относительной летучести индивидуальных оксидов лантана и самария [108].

Следует обратить внимание на результаты определения парциальных давлений атомарного кислорода над изученными образцами четырехкомпонентных систем. Как следует из таблицы 15, парциальные давления пара O над образцами №№ 16-L и 17-L, найденные по уравнению Герца-Кнудсена (28), модифицированному Цайфертом, и по соотношению (36) с использованием величин активностей оксида лантана, соответствовали друг другу с точностью, значительно превышавшей погрешности определения значений p_O . Этот результат можно считать ожидаемым, поскольку уравнение (28) было принято во внимание при выводе уравнения (30) для активности La_2O_3 , с привлечением величин которой определено p_O по уравнению (36). Следовательно, определение p_O над образцами системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по уравнениям (28) и (36) явилось иллюстрацией использования одного и того же подхода.

В отличие от системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при расчёте парциального давления пара кислорода над образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ были использованы два независимых подхода. Это связано с тем, что при выводе уравнения (35) для активности Sm_2O_3 парциальное давление атомарного кислорода над исследованными образцами было исключено из рассмотрения благодаря учёту газофазной реакции (33) разложения SmO на Sm и O и замены p_O на соотношение $K_{p1}p_{\text{SmO}}/p_{\text{Sm}}$ согласно уравнению (34). Следовательно, определение парциальных давлений кислорода над изученными образцами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по уравнению Герца-Кнудсена (32), модифицированному Цайфертом, и по соотношению (36) с использованием величин активностей Sm_2O_3 представляло собой два независимых метода. Как следует из данных, приведённых в таблице 15, парциальные давления кислорода над образцами 21-S и 22-S, полученные по соотношению (36) с использованием величин активностей Sm_2O_3 в рассматриваемой системе, были в среднем в 1.9 раза больше соответствующих значений, найденных по уравнению Герца-Кнудсена (32). Выявление причины указанного несоответствия не может быть проведено однозначно на основе полученных в настоящей работе данных и требует дальнейшего экспериментального и теоретического рассмотрения в дальнейшем (например, с целью анализа недостатков уравнения Герца-Кнудсена, модифицированного Цайфертом, в форме (32) или уравнения (36) для случая сложного состава пара с газофазной реакцией с участием кислорода). Однако необходимо подчеркнуть, что парциальные давления кислорода над образцами 21-S и 22-S, полученные по соотношению (36), характеризовались повышенными средними стандартными погрешностями, равными 45 %, по сравнению величинами, найденными по уравнению (32) (в среднем 6 %). Если принять во внимание

указанные стандартные погрешности значений p_O , то данные, полученные с использованием двух независимых уравнений (32) и (36), могут рассматриваться как не противоречащие друг другу.

Полученные в настоящей работе данные позволяют рассмотреть температурные зависимости активностей оксидов лантаноидов в исследованных системах. На основе результатов, приведённых в таблице 15, могут быть оценены следующие температурные зависимости активностей La_2O_3 в образцах №№ 16-L и 17-L в температурных интервалах 2339-2459 К и 2343-2388 К соответственно:

$$\ln a_{\text{La}_2\text{O}_3} = -\frac{147013 \pm 16144}{T} + (57.2 \pm 6.8), \text{ (образец № 16-L)} \quad (77)$$

$$\ln a_{\text{La}_2\text{O}_3} = -\frac{202115 \pm 41137}{T} + (82.2 \pm 17.4), \text{ (образец № 17-L)} \quad (78)$$

а также активностей Sm_2O_3 в образцах №№ 21-S и 22-S в температурных интервалах 2373-2452 К и 2398-2461 К соответственно:

$$\ln a_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = -\frac{74088 \pm 1100}{T} + (28.0 \pm 0.5), \text{ (образец № 21-S)} \quad (79)$$

$$\ln a_{\text{Sm}_2\text{O}_3} = -\frac{36847 \pm 2588}{T} + (12.9 \pm 1.1). \text{ (образец № 22-S)} \quad (80)$$

Отметим, что уравнения (77)-(80) могут быть использованы для дальнейшей оценки парциальной молярной энтальпии смешения (ΔH_i) оксидов лантаноидов в изученных образцах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Однако значения ΔH_i , а также температурные зависимости активностей оксидов лантаноидов, найденные в настоящей работе, возможно, следует считать оценочными, поскольку уравнения (77)-(80) выведены в незначительных температурных интервалах на основе не вполне достаточного количества экспериментальных данных, которые приведены в таблице 15. Это было вызвано тем, что получение большего количества данных об активностях компонентов в образцах №№ 16-L, 17-L, 21-S и 22-S не представлялось реальным ввиду возможности изменения состава конденсированной фазы в процессе проведения измерений из-за значительного избирательного испарения La_2O_3 или Sm_2O_3 . Таким образом, оцененные величины $\Delta H_{\text{La}_2\text{O}_3}$ составили - (1200±100) кДж/моль в образце № 16-L при температуре 2399 К и -(1700±300) кДж/моль в образце № 17-L при температуре 2366 К. Значения $\Delta H_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$ были равны -(616±9) кДж/моль в образце № 21-S при температуре 2413 К и -(306±22) кДж/моль в образце № 22-S при температуре 2430 К. Необходимо обратить внимание на то, что приведённые погрешности величин парциальных молярных энтальпий смешения оксидов лантаноидов соответствуют

стандартным отклонениям коэффициентов в уравнениях (77)-(80), оцененным методом наименьших квадратов, но не учитывают ограничения, отмеченные выше, в количестве экспериментальных данных и в протяжённости изученных температурных интервалов. В заключение следует подчеркнуть, что в рассматриваемых системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ парциальные молярные энтальпии смешения оксидов лантаноидов получены впервые.

В настоящей работе также рассмотрена возможность расчёта термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по соответствующим данным в бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона, модифицированными для случая четырёхкомпонентных систем, соответственно по уравнениям (45), (48) и (52). Источники термодинамических данных бинарных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ описаны ранее в подразделах 4.2.3 и 4.2.4. Концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в других бинарных системах, входящих в состав рассматриваемых четырёхкомпонентных систем, были приняты из следующих работ: $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [196], $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [118], $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [195] и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ [168]. Коэффициенты полиномов Редлиха-Кистера (46) и Вильсона (47), описывающих концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса в указанных бинарных системах, были получены автором настоящего диссертационного исследования в работах [158,175] и приведены в приложении Е.

Избыточные энергии Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ рассчитаны в предположении о существовании непрерывного твёрдого раствора в рассматриваемых концентрационных сечениях, выбранных для расчёта. Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рассчитанные тремя отмеченными полуэмпирическими методами, позволили определить активности оксидов лантаноидов в рассматриваемых четырёхкомпонентных системах с привлечением соотношения, предложенного Даркеным [160,166]:

$$RT \ln \frac{a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}}{x_{\text{Ln}_2\text{O}_3}} = \Delta G^E + (1 - x_{\text{Ln}_2\text{O}_3}) \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_{\text{Ln}_2\text{O}_3}} \right)_{\frac{x_{\text{Y}_2\text{O}_3}, x_{\text{ZrO}_2}}{x_{\text{HfO}_2}, x_{\text{HfO}_2}}}, \quad (81)$$

где Ln = La или Sm.

Для расчёта по уравнению (81) избыточные энергии Гиббса должны быть получены на концентрационных сечениях в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ с постоянными соотношениями мольных долей Y_2O_3 и HfO_2 , а также ZrO_2 и HfO_2 . Для этого соотношения мольных долей указанных компонентов приняты равными таковым в исследованных образцах №№ 16-L, 17-L, 21-S и 22-S. Полученные концентрационные

зависимости избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ даны на рисунке 23.

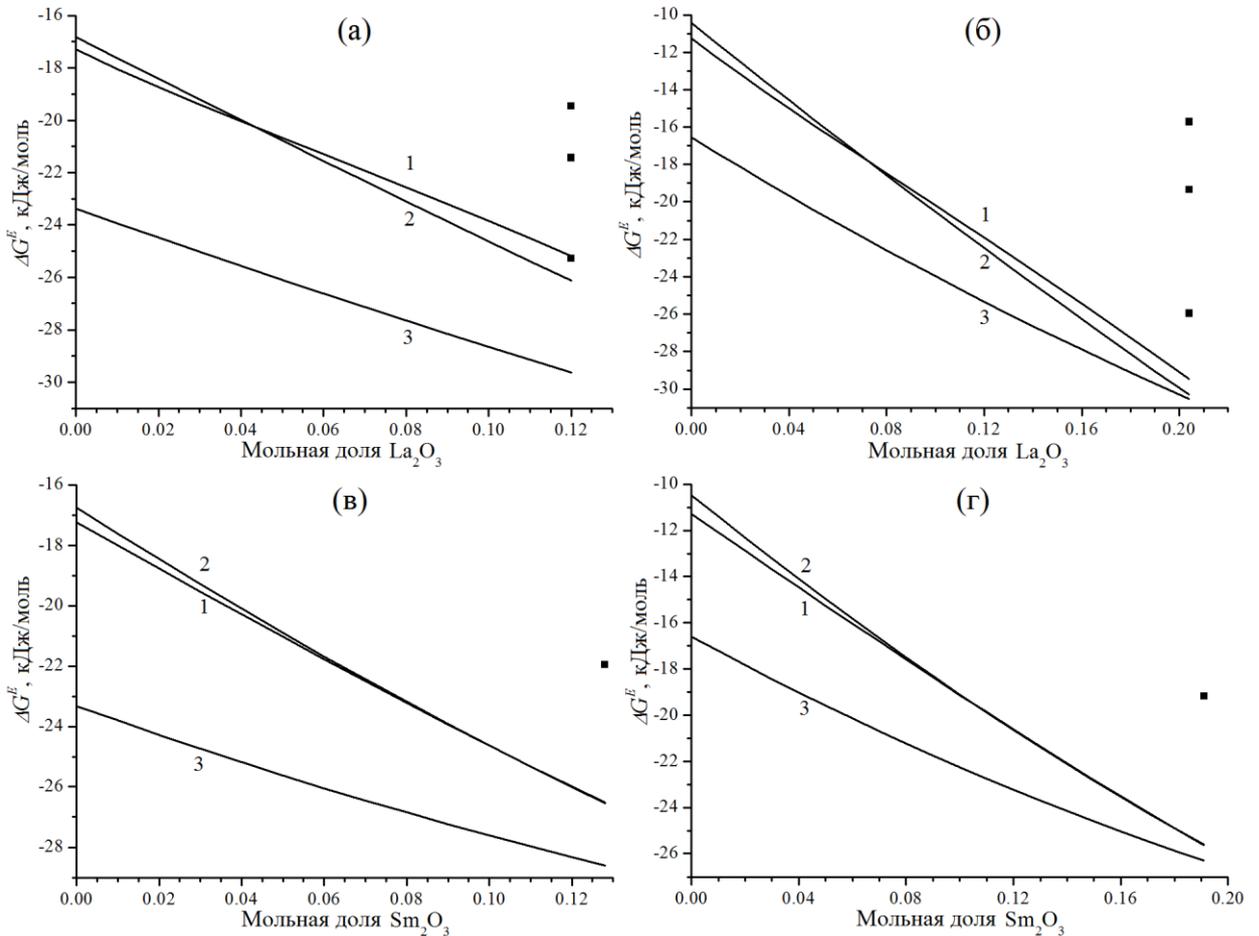


Рисунок 23 – Избыточные энергии Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (а, б) и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (в, г) при температуре 2373 К, рассчитанные методами Колера (1), Редлиха-Кистера (2) и Вильсона (3) на сечениях с постоянными соотношениями мольных долей компонентов: а и в – $x_{\text{Y}_2\text{O}_3}/x_{\text{HfO}_2} = 0.80$ и $x_{\text{ZrO}_2}/x_{\text{HfO}_2} = 1.74$ (по аналогии с образцами №№ 16-L и 21-S); б и г – $x_{\text{Y}_2\text{O}_3}/x_{\text{HfO}_2} = 0.34$ и $x_{\text{ZrO}_2}/x_{\text{HfO}_2} = 1.57$ (по аналогии с образцами №№ 17-L и 22-S). ■ – величины ΔG^E , рассчитанные на основе ОПТАР [158]

Как следует из результатов расчёта, представленных на рисунке 23, значения ΔG^E в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, полученные с привлечением полуэмпирических методов Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона, свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеального поведения при температуре 2373 К. Отметим, что наибольшие отклонения от идеальности в указанных четырёхкомпонентных системах наблюдались при использовании метода Вильсона. Величины избыточных энергий Гиббса, полученные методами Колера и Редлиха-Кистера, соответствовали друг другу в пределах

среднего относительного отклонения 3% в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и 1 % в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Среднее отклонение значений ΔG^E , рассчитанных методом Колера, от соответствующих величин, найденных методом Вильсона, составило 18 % в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и 15 % в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

Как было отмечено в подразделе 2.5, величины избыточной энергии Гиббса в изученных четырёхкомпонентных системах при температуре 2373 К также рассчитаны на основе подхода ОПТАР [176]. Следует отметить, что энергетические параметры модели для энергий связей $\text{M-O}[\text{Me}]$ ($\text{M}, \text{Me} = \text{Sm}, \text{Y}, \text{Zr}, \text{Hf}$) с учётом второй координационной сферы в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ определены ранее на основе концентрационных зависимостей термодинамических свойств в соответствующих бинарных системах. Известные величины модельных энергетических параметров связей между компонентами системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ приведены в работе [158]. Это позволило рассчитать избыточные энергии Гиббса в образцах №№ 21-S и 22-S только по данным для соответствующих бинарных систем. Полученные величины ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рассчитанные на основе ОПТАР, представлены на рисунке 23 (в) и (г).

Однако в случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ неизвестна величина энергетического параметра связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$, поскольку термодинамические свойства в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ не были оптимизированы в рамках подхода ОПТАР. Эффект введения La_2O_3 на термодинамические свойства рассматриваемой оксидной керамики может быть выявлен при расчёте значений ΔG^E с привлечением нескольких произвольных величин энергетических параметров связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$. В изученных образцах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ значения избыточной энергии Гиббса ΔG^E_1 , ΔG^E_2 и ΔG^E_3 рассчитаны на основе подхода ОПТАР при температуре 2373 К с использованием трёх величин энергий связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$: -145.3 кДж/моль, -166.4 кДж/моль и -187.2 кДж/моль соответственно. Указанные энергии связи соответствовали наибольшей энергии связи в рассматриваемой системе $\text{Hf-O}[\text{Hf}]$ (-145.3 кДж/моль), одной из наименьших энергий связи $\text{Y-O}[\text{Hf}]$ (-187.2 кДж/моль) и среднему значению в указанном интервале (-166.4 кДж/моль). Полученные значения ΔG^E_1 , ΔG^E_2 и ΔG^E_3 представлены на рисунке 23 (а) и (б) для образцов №№ 16-L и 17-L соответственно.

Рассмотрение значений ΔG^E , рассчитанных на основе ОПТАР, позволяет сделать следующие выводы. В связи с тем, что содержания ZrO_2 и HfO_2 во всех исследованных образцах были приблизительно равными в пределах 3 мол. %, полученные результаты позволяют выявить эффект замещения Y_2O_3 оксидом лантаноида на степень отклонения термодинамических свойств от идеальности в изученных четырёхкомпонентных системах. В каждой из рассмотренных систем увеличение содержания оксида лантаноида за счёт оксида

иттрия приводило к увеличению значения избыточной энергии Гиббса и, следовательно, к уменьшению степени отрицательного отклонения от идеальности. Что касается сопоставления с результатами, полученными полуэмпирическими методами, из рисунка 23 следует, что ΔG^E , рассчитанные на основе ОРТАР при температуре 2373 К, были выше соответствующих величин, найденных методами Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона. В случае системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ использование наименьшей энергии связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$, равной -187.2 кДж/моль, обеспечивало соответствие между результатами расчёта ΔG^E на основе ОРТАР и полуэмпирическими методами Колера и Редлиха-Кистера. Однако следует обратить внимание на недостаточную корректность выбора величины энергии связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$ -187.2 кДж/моль. Об этом свидетельствует анализ значительного сходства физико-химических свойств оксидов лантаноидов, который не предполагает слишком большого различия в величинах энергий связей $\text{La-O}[\text{Zr}]$ и $\text{Sm-O}[\text{Zr}]$. По этой причине в качестве наиболее корректного значения энергии связи $\text{La-O}[\text{Zr}]$ среди предложенных в настоящей работе можно считать величину, равную -166.4 кДж/моль. Именно это значение является наиболее близким по величине к энергии связи $\text{Sm-O}[\text{Zr}]$ -168.2 кДж/моль, полученной при оптимизации термодинамических свойств в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ в работе [168].

Величины избыточной энергии Гиббса, рассчитанные полуэмпирическими методами в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, использованы для определения активностей La_2O_3 и Sm_2O_3 по уравнению (81). Рассчитанные активности компонентов в образцах №№ 16-L, 17-L, 21-S и 22-S сопоставлены с экспериментальными данными, полученными при температуре 2373 К, в таблице 21.

Как следует из данных, приведённых в таблице 21, использование полуэмпирических методов привело к значительно меньшим значениям активностей оксидов лантаноидов в исследованных образцах систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К по сравнению с экспериментальными данными. Занижение термодинамических свойств, рассчитанных полуэмпирическими методами, при сопоставлении с экспериментальными данными неоднократно отмечалось ранее [193,197], в том числе в настоящей работе при изучении избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$. Это может быть связано с существованием значительных взаимодействий в твёрдых растворах рассматриваемых систем, которые не учитываются в использованных полуэмпирических методах и увеличивают наблюдаемые значения активностей компонентов и избыточных энергий Гиббса по сравнению с соответствующими величинами, получаемыми при аддитивном учёте термодинамических свойств только бинарных систем. Например, указанные взаимодействия могут приводить к фазовому разделению в рассматриваемых

концентрационных областях изученных систем и образованию нескольких твёрдых растворов в равновесии друг с другом. По этой причине использование полуэмпирических методов для расчёта термодинамических свойств в многокомпонентных оксидных системах может приводить к завышению погрешностей рассчитанных значений ΔG^E и активностей компонентов. Необходимо подчеркнуть, что наилучшим соответствием с экспериментальными данными об активностях оксидов лантаноидов в изученных системах среди использованных полуэмпирических подходов характеризовался метод Вильсона. Отметим, что активности оксидов лантаноидов, рассчитанные методами Колера и Редлиха-Кистера, были в среднем в 23 раза ниже экспериментальных величин, тогда как значения активностей Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La}$ и Sm), рассчитанные методом Вильсона, были в среднем в 7 раз ниже данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Таблица 21 – Активности оксидов лантаноидов ($a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$, $\text{Ln} = \text{La}$ или Sm) в образцах №№ 16-L и 17-L системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и №№ 21-S и 22-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (I) и рассчитанные методами Колера (II), Редлиха-Кистера (III) и Вильсона (IV), а также в рамках подхода ОПТАР [158]

№№ образца	$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$				
	I	II	III	IV	V
16-L	$(9\pm 2)\times 10^{-3}$	1.6×10^{-3}	1.2×10^{-3}	3.1×10^{-3}	$3.0\times 10^{-2*}$
17-L	$(5.2\pm 1.6)\times 10^{-2}$	1.1×10^{-3}	1.2×10^{-3}	4.2×10^{-3}	$5.1\times 10^{-2*}$
21-S	$(4.1\pm 1.3)\times 10^{-2}$	1.8×10^{-3}	1.8×10^{-3}	6.7×10^{-3}	2.1×10^{-2}
22-S	$(7\pm 2)\times 10^{-2}$	3.5×10^{-3}	3.8×10^{-3}	1.0×10^{-2}	3.2×10^{-2}
* Следующие величины $a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ получены на основе ОПТАР с привлечением модельных энергий связи La-O[Zr] -145.6 кДж/моль, -166.4 кДж/моль и -187.2 кДж/моль соответственно: 6.5×10^{-2} , 3.0×10^{-2} и 7.6×10^{-3} в образце №№ 16-L; 1.2×10^{-1} , 5.1×10^{-2} и 1.2×10^{-2} в образце №№ 17-L.					

Результаты, полученные при моделировании на основе ОПТАР [176], в значительной степени лучше соответствовали экспериментальным данным, полученным в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в указанных четырёхкомпонентных системах, чем величины, полученные полуэмпирическими методами. При использовании величины энергии связи La-O[Zr] -166.4 кДж/моль активность La_2O_3 , рассчитанная в образце № 16-L при температуре 2373 К, была в три раза выше, чем соответствующее экспериментальное значение. В образце № 17-L показано отличное соответствие экспериментальной и расчётной величины в пределах экспериментальной погрешности определения. Использование меньшей

энергии связи La-O[Zr] (-187.2 кДж/моль) привело к улучшению соответствия данных для образца № 16-L (рассчитанное значение активности La_2O_3 составило 7.6×10^{-3} при экспериментальной величине $(9 \pm 2) \times 10^{-3}$), но при этом к ухудшению соответствия для образца № 17-L (рассчитанное и экспериментальное значение составили соответственно 1.2×10^{-2} и $(5.2 \pm 1.6) \times 10^{-2}$ соответственно). Таким образом, величина энергии связи La-O[Zr], равная -166.4 кДж/моль, выглядит более предпочтительной не только в силу сходства физико-химических свойств оксидов лантана и самария, но и на основе соответствия рассчитанных и экспериментальных данных об активностях оксида лантана в изученных образцах системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

В образцах 21-S и 22-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ рассчитанные на основе подхода ОРТАР при температуре 2373 К значения активностей Sm_2O_3 были в среднем в два раза ниже экспериментальных данных, что отвечало значительно большему соответствию с экспериментальными величинами по сравнению с результатами применения полуэмпирических методов.

Таким образом, сопоставление результатов определения термодинамических свойств при высоких температурах в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, полученных впервые в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, с соответствующими величинами, рассчитанными с привлечением полуэмпирических и статистико-термодинамического подходов, позволяет заключить следующее.

1. Установлено, что расчёт термодинамических свойств твёрдых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах на основе полуэмпирических подходов Колера, Туа, Редлиха-Кистера и Вильсона позволяет получить наилучшие результаты с привлечением метода Вильсона, а в концентрационных областях системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ с содержанием Sm_2O_3 , меньшим 13 мол. %, метода Колера.

2. Показано, что величины термодинамических свойств, рассчитанные полуэмпирическими методами Колера, Туа и Редлиха-Кистера, во всех исследованных системах не противоречили друг другу при средних отклонениях максимальных от минимальных величин, равных 2 кДж/моль или 4 % в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и 0.4 кДж/моль или 1 % в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при расчёте ΔG^E , а также 2.1×10^{-4} или 13 % при расчёте активностей Ln_2O_3 в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$.

3. Проиллюстрировано, что привлечение статистико-термодинамического подхода на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов для оценки возможности

расчёта термодинамических свойств твёрдых растворов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по данным о соответствующих бинарных системах позволяет получить наилучшее соответствие с экспериментальными величинами по сравнению с рассмотренными полуэмпирическими методами.

Следовательно, как и можно было ожидать, статистико-термодинамические подходы, несмотря на трудоёмкость, позволяют с большей достоверностью проводить прогнозирование термодинамических свойств твёрдых растворов в изученных системах на основе оксидов гафния и РЗЭ. Полуэмпирические методы дают возможность оперативной оценки избыточных энергий Гиббса и активностей оксидов лантаноидов в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ по соответствующим данным в бинарных системах, приводя к большим погрешностям рассчитанных величин по сравнению с подходом ОРТАР и, как правило, к занижению результатов по сравнению с экспериментальными данными.

Заключение

На основе изучения термодинамических свойств и процессов испарения керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена получены следующие основные результаты.

1. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена изучены термодинамические свойства и процессы испарения в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при высоких температурах. Установлено, что при температурах до 2500 К основными молекулярными формами в паре над образцами керамики на основе систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ являлись соответственно LaO , YO и O , а также SmO , Sm , YO и O . При этом протекало обогащение конденсированной фазы изученных систем Y_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 при уменьшении содержания оксида лантаноида. Испарение ZrO_2 и HfO_2 из исследованных образцов наблюдалось при температурах выше 2500 К.

2. Определены парциальные давления молекулярных форм в паре над образцами в изученных системах при температурах выше 2200 К. Найдены скорости испарения керамики высшей огнеупорности на основе систем, содержащих оксиды гафния и РЗЭ, позволившие выбрать оптимальные составы с наименьшей летучестью компонентов в рассмотренных системах.

3. Впервые получены значения термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, а также $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, включая системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, в температурном интервале 2337-2461 К. Показано, что найденные величины активностей оксидов лантаноидов и избыточных энергий Гиббса в указанных системах свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения, кроме случая системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при содержании La_2O_3 , большем 67 мол. %.

4. Установлено, что концентрационные зависимости термодинамических свойств в твердых растворах систем $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К могут быть описаны в рамках модели субрегулярных растворов. В системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ рассмотрена корреляция полученных значений активностей La_2O_3 с фазовыми равновесиями в исследуемой системе при температуре 2337 К.

5. Рассмотрена возможность применения полуэмпирических методов Колера, Туа, Редлиха-Кистера и Вильсона для расчёта термодинамических свойств в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Установлено, что наилучшее соответствие между рассчитанными и экспериментальными

данными получено при использовании метода Вильсона. Показано, что в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ применение метода Вильсона для оценки величин избыточной энергии Гиббса оправдано в концентрационных интервалах, удалённых от бинарных систем. Проиллюстрировано также, что при содержании Sm_2O_3 , меньшем 13 мол. %, наилучшее соответствие между рассчитанными и экспериментальными значениями избыточной энергии Гиббса в указанной системе получено при использовании метода Колера.

6. Впервые рассмотрена возможность применения полуэмпирических методов Колера, Редлиха-Кистера и Вильсона, а также обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов для расчёта термодинамических свойств четырёхкомпонентных систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ в концентрационных областях, представляющих интерес для разработки керамики высшей огнеупорности. Показано, что наилучшим соответствием с экспериментальными данными об активностях оксидов лантаноидов в исследованных образцах рассматриваемых систем характеризуются результаты, полученные на основе подхода ОРТАР по данным для соответствующих бинарных систем.

Благодарности

Автор настоящей работы считает своим приятным долгом отметить тех, кто оказал содействие при выполнении настоящей работы:

1. Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку настоящего исследования в рамках проектов № 16-03-00940, № 19-03-00721 и № 20-33-90175;

2. Криогенный отдел Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота, необходимого для работы масс-спектрометра MS-1301;

3. Научного руководителя чл.-корр. РАН, д.х.н., проф. В.Л. Столярову (ФГБОУ ВО СПбГУ) за выбор темы настоящего исследования, руководство работой и плодотворное обсуждение результатов;

4. Д.х.н., проф. С.И. Лопатина и д.х.н., доц. С. М. Шугурова (ФГБОУ ВО СПбГУ) за помощь при проведении исследований методом высокотемпературной масс-спектрометрии;

5. К.х.н., начальника лаборатории Ф. Н. Карачевцева (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ) и ст. преп. С. А. Кириллову (СПбГЭТУ «ЛЭТИ») за проведение синтеза и идентификации образцов керамики на основе исследованных систем;

6. Д.х.н. О. Б. Фабричную и М. О. Илатовскую (Технический университет Горной академии Фрайберга) за помощь при анализе рентгеновских спектров образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$;

7. Д.х.н., в.н.с. Е. П. Симоненко и к.х.н., в.н.с. Н. П. Симоненко (ИОНХ РАН) за синтез гафната лантана гликоль-цитратным методом;

8. К.х.н., в.н.с. А. Л. Шилова (ИХС РАН) за обработку полученных значений термодинамических свойств на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР).

Список литературы

1. Глушкова, В. Б. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В. Б. Глушкова, М. В. Кравчинская, А. К. Кузнецов, П. А. Тихонов ; под ред. Э. К. Келера. – Л. : Наука, 1984. – 176 с.
2. Wang, J. Hafnia and hafnia-toughened ceramics / J. Wang, H. P. Li, R. Stevens // *J. Mater. Sci.* – 1992. – V. 27. – N 20. – P. 5397–5430. – doi: 10.1007/BF00541601.
3. Johnson, B. Structures, phase equilibria, and properties of HfO_2 / B. Johnson, J. L. Jones // *Ferroelectricity in Doped Hafnium Oxide: Materials, Properties and Devices* / ed. U. Schroeder, C. S. Hwang, H. Funakubo. – [S. l.] : Elsevier, 2019. – Chap. 2. – P. 25–45. – doi: 10.1016/B978-0-08-102430-0.00002-4.
4. Stolyarova, V. L. Mass spectrometric thermodynamic studies of oxide systems and materials / V. L. Stolyarova // *Russ. Chem. Rev.* – 2016. – V. 85. – N 1. – P. 60–80. – doi: 10.1070/RCR4549.
5. Cao, X. Q. Ceramic materials for thermal barrier coatings / X. Q. Cao, R. Vassen, D. Stoeber // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2004. – V. 24. – N 1. – P. 1–10. – doi: 10.1016/S0955-2219(03)00129-8.
6. Clarke, D. R. Thermal barrier coating materials / D. R. Clarke, S. R. Phillpot // *Mater. Today.* – 2005. – V. 8. – N 6. – P. 22–29. – doi: 10.1016/S1369-7021(05)70934-2.
7. Clarke D. R. Thermal-barrier coatings for more efficient gas-turbine engines / D. R. Clarke, M. Oechsner, N. P. Padture // *MRS Bull.* – 2012. – V. 37. – N 10. – P. 891–898. – doi: 10.1557/mrs.2012.232.
8. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия / под общ. ред. Е. Н. Каблова. – 2-е изд. – М. : Наука, 2006. – 632 с. – ISBN 5-02-034270-X.
9. Чубаров, Д. А. Новые керамические материалы для теплозащитных покрытий рабочих лопаток ГТД / Д. А. Чубаров, П. В. Матвеев // *Авиац. материалы и технологии.* – 2013. – N 4. – С. 43–46.
10. Оспенникова, О. Г. Отработка технологии получения отливок лопаток ГТД методом направленной кристаллизации из сплавов на основе Nb-Si композита / О. Г. Оспенникова, Л. И. Рассохина, О. Н. Битюцкая, М. В. Гамазина // *Тр. ВИАМ.* – 2017. – Т. 52. – N 4. – С. 3–13. – doi: 10.18577/2307-6046-2017-0-4-1-1.
11. Characterization and durability testing of plasma-sprayed zirconia-yttria and hafnia-yttria thermal barrier coatings. Part II. Effect of spray parameters on the performance of several hafnia-yttria and zirconia-yttria coatings : Technical Paper / National Aeronautics and Space Administration,

Lewis Research Center ; Miller R. A., Leissler G. W. – Cleveland, 1993. – 19 p. – Sponsoring/Monitoring Report Number NASA-TP-3296. – Document ID 19940018994.

12. Matsumoto, K. EB-PVD process and thermal properties of hafnia-based thermal barrier coating / K. Matsumoto, Y. Itoh, T. Kameda // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2003. – V. 4. – N 2. – P. 153–158. – doi: 10.1016/S1468-6996(03)00009-3.

13. Larsen, E. M. Recent advances in the chemistry of zirconium and hafnium / E. M. Larsen // *J. Chem. Educ.* – 1951. – V. – 28. – N 10. – P. 529-535. – doi: 10.1021/ed028p529.

14. Curtis, C. E. Ceramic properties of samarium oxide and gadolinium oxide; X-Ray studies of other rare-earth oxides and some compounds / C. E. Curtis, J. R. Johnson // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1957. – V. 40. – N 1. – P. 15–19. – doi: 10.1111/j.1151-2916.1957.tb12541.x.

15. Ovechkina, L. Gadolinium loaded plastic scintillators for high efficiency neutron detection / L. Ovechkina, K. Riley, S. Miller, Z. Bell, V. Nagarkar // *Phys. Procedia.* – 2009. – V. 2. – N 2. – P. 161–170. – doi: 10.1016/j.phpro.2009.07.008.

16. Nästren, C. Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore ($\text{Nd}_{1.8}\text{An}_{0.2}\text{Zr}_2\text{O}_{7+x}$ (An=Th, U, Np, Pu, Am) / C. Nästren, R. Jardin, J. Somers, M. Walter, B. Brendebach // *J. Solid State Chem.* – 2009. – V. 182. – N 1. – P. 1–7. – doi: 10.1016/j.jssc.2008.09.017.

17. Sickafus, K.E. Radiation tolerance of complex oxides / K. E. Sickafus, L. Minervini, R. W. Grimes, J. A. Valdez, M. Ishimaru, F. Li, K. J. McClellan, T. Hartmann // *Science.* – 2000. – V. 289. – N 5480. – P. 748–751. – doi: 10.1126/science.289.5480.748.

18. Šály, V. Electrical behaviour of HfO_2 stabilized with rare earths / V. Šály, M. Hartmanová, V. B. Glushková // *Solid State Ionics.* – 1989. – V. 36. – N 3–4. – P. 189–192. – doi: 10.1016/0167-2738(89)90168-9.

19. Shlyakhtina, A. V., Shcherbakova L.G. New solid electrolytes of the pyrochlore family / A. V. Shlyakhtina, L. G. Shcherbakova // *Russ. J. Electrochem.* – 2012. – V. 48. – N 1. – P. 1–25. – doi: 10.1134/S1023193512010144.

20. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E. R. Andrievskaya // *J. Eur. Ceram. Soc.* – 2008. – V. 28. – N 12. – P. 2363–2388. – doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009.

21. Kohler, F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den zugehörigen binären Systemen / F. Kohler // *Monatsh. Chem.* – 1960. – V. 91. – N 4. – P. 738–740. – doi: 10.1007/BF00899814.

22. Toop, G. W. Predicting ternary activities using binary data / G. W. Toop // *Trans. Metall. Soc. AIME.* – 1965. – V. 233. – N 5. – P. 850–855.

23. Redlich, O. Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification

of solutions / O. Redlich, A. T. Kister // *Ind. Eng. Chem.* – 1948. – V. 40. – N 2. – P. 345–348. – doi: 10.1021/ie50458a036.

24. Wilson, G. M. Vapor-liquid equilibrium. XI. A new expression for the excess free energy of mixing / G. M. Wilson // *J. Am. Chem. Soc.* – 1964. – V. 86. – N 2. – P. 127–130. – doi: 10.1021/ja01056a002.

25. Orye, R. V. Multicomponent equilibria: the Wilson equation / R. V. Orye, J. M. Prausnitz // *Ind. Eng. Chem.* – 1965. – V. – 57. – N 5. – P. 18–26. – doi: 10.1021/ie50665a005.

26. Lukas, H. L. Computational thermodynamics: The Calphad method / H. L. Lukas, S. G. Fries, B. Sundman. – Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – 313 p. – doi: 10.1017/CBO9780511804137.

27. Saunders, N. CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams) : A Comprehensive Guide / N. Saunders, A. P. Miodownik ; ed. R. W. Cahn. – Oxford : Pergamon Materials Series, 1998. – V. 1. – 478 p. – ISBN 978-0-08-042129-2.

28. Семёнов, Г. А. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии / Г. А. Семёнов, Е. Н. Николаев, К. Е. Францева. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние. – 1976. – 151 с.

29. Семёнов, Г. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем / Г. А. Семёнов, В. Л. Столярова ; под ред. А. В. Суворова. – Л. : Наука. – 1990. – 300 с. – ISBN 978-5-02-024526-6.

30. Drowart, J. High-temperature mass spectrometry: Instrumental techniques, ionization cross-sections, pressure measurements, and thermodynamic data (IUPAC Technical Report) / J. Drowart, C. Chatillon, J. Hastie, D. Bonnell // *Pure Appl. Chem.* – 2005. – V. 77. – N 4. – P. 683–737. – doi: 10.1351/pac200577040683.

31. Будников, П. П. Керамические материалы для агрессивных сред / П. П. Будников, Ф. Я. Харитонов. – М. : Стройиздат, 1971. – 272 с.

32. Pathak, S. Structural characteristics of HfO₂ under extreme conditions / S. Pathak, G. Mandal, P. Das, A. B. Dey // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 255. – P. 123633. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123633.

33. Navrotsky, A. Thermochemical insights into refractory ceramic materials based on oxides with large tetravalent cations / A. Navrotsky // *J. Mater. Chem.* – 2005. – V. 15. – N 19. – P. 1883–1890. – doi: 10.1039/b417143h.

34. Zinkevich, M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides / M. Zinkevich // *Prog. Mater. Sci.* – 2007. – V. 52. – N 4. – P. 597–647. – doi: 10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002.

35. Chen, L. B. Yttria-stabilized zirconia thermal barrier coatings - A review / L. B. Chen // *Surf. Rev. Lett.* – 2006. – V. 13. – N 5. – P. 535–544. – doi: 10.1142/S0218625X06008670.

36. Ibégazène, H. Yttria-stabilized hafnia-zirconia thermal barrier coatings: The influence of hafnia addition on TBC structure and high-temperature behaviour / H. Ibégazène, S. Alperine, C. Diot // *J. Mater. Sci.* – 1995. – V. 30. – N 4. – P. 938–951. – doi: 10.1007/BF01178428.
37. Nicholls, J. R. Advances in coating design for high-performance gas turbines / J. R. Nicholls // *MRS Bull.* – 2003. – V. 28. – N 9. – P. 659–670. – doi: 10.1557/mrs2003.194.
38. Vassen, R. Overview on advanced thermal barrier coatings / R. Vassen, M. O. Jarligo, T. Steinke, D. E. Mack, D. Stöver // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – V. 205. – N 4. – P. 938–942. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151.
39. Pan, W. Low thermal conductivity oxides / W. Pan, S. R. Phillpot, C. Wan, A. Chernatynskiy, Z. Qu // *MRS Bull.* – 2012. – V. 37. – N 10. – P. 917–922. – doi: 10.1557/mrs.2012.234.
40. Darolia, R. Thermal barrier coatings technology: critical review, progress update, remaining challenges and prospects / R. Darolia // *Int. Mater. Rev.* – 2013. – V. 58. – N 6. – P. 315–348. – doi: 10.1179/1743280413Y.0000000019.
41. Sevastyanov, V. G. Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, N. T. Kuznetsov // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2013. – V. 2013. – N 26. – P. 4636–4644. – doi: 10.1002/ejic.201300253.
42. Будников, П. П. Химическая технология керамики и огнеупоров / П. П. Будников, В. Л. Балкевич, И. А. Булавин, Д. Н. Полубояринов, А. С. Бережной, Г. В. Куколев, Р. Я. Попильский ; под общ. ред. П. П. Будникова и Д. Н. Полубояринова ; авт. вступ. Р. Я. Попильский. – М. : Стройиздат, 1972. – 552 с.
43. Kablov, E. N. Materials and chemical technologies for aircraft engineering / E. N. Kablov // *Her. Russ. Acad. Sci.* – 2012. – V. 82. – N 3. – P. 158–167. – doi: 10.1134/S1019331612030069.
44. Оспенникова, О. Г. Тугоплавкие сплавы для новой техники / О. Г. Оспенникова, В. Н. Подъячев, Ю. В. Столянков // *Тр. ВИАМ.* – 2016. – Т. 46. – N 10. – С. 55–64. – doi: 10.18577/2307-6046-2016-0-10-5-5.
45. Столярова, В. Л. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах / В. Л. Столярова, В. А. Ворожцов, С. И. Лопатин // *Тр. Кол. науч. центра РАН.* – 2018. – Т. 9. – N 2–1. – С. 104–109. – doi: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109.
46. Каблов, Е. Н. ВИАМ – основоположник отечественной технологии литья монокристаллических турбинных лопаток ГТД и ГТУ / Е. Н. Каблов, В. Н. Толорайя // *Авиаци.*

материалы и технологии. – 2012. – N 5. – С. 105–117.

47. Nicholls, J. R. Methods to reduce the thermal conductivity of EB-PVD TBCs / J. R. Nicholls, K. J. Lawson, A. Johnstone, D. S. Rickerby // *Surf. Coat. Technol.* – 2002. – V. 151–152. – P. 383–391. – doi: 10.1016/S0257-8972(01)01651-6.

48. Hardwicke, C. U. Advances in thermal spray coatings for gas turbines and energy generation: a review / C. U. Hardwicke, Y. C. Lau // *J. Therm. Spray Technol.* – 2013. – V. 22. – N 5. – P. 564–576. – doi: 10.1007/s11666-013-9904-0.

49. Gupta, T. K. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia / T. K. Gupta, J. H. Bechtold, R. C. Kuznicki, L. H. Cadoff, B. R. Rossing // *J. Mater. Sci.* – 1977. – V. 12. – N 12. – P. 2421–2426. – doi: 10.1007/BF00553928.

50. Kelly, J. R. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview / J. R. Kelly, I. Denry // *Dent. Mater.* – 2008. – V. 24. – N 3. – P. 289–298. – doi: 10.1016/j.dental.2007.05.005.

51. Kablov, E. N. Investigation of the physicochemical properties of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system for developing promising thermal barrier coatings / E. N. Kablov, O. N. Doronin, N. I. Artemenko, P. A. Stekhov, P. S. Marakhovskii, V. L. Stolyarova // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2020. – V. 65. – N 6. – P. 914–923. – doi: 10.1134/S0036023620060078.

52. Jones, R. L. Improved tetragonal phase stability at 1400°C with scandia, yttria-stabilized zirconia / R. L. Jones, D. Mess // *Surf. Coat. Technol.* – 1996. – V. 86–87. – N PART 1. – P. 94–101. – doi: 10.1016/S0257-8972(96)03006-X.

53. Levi, C. G. Emerging materials and processes for thermal barrier systems / C. G. Levi // *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* – 2004. – V. 8. – N 1. – P. 77–91. – doi: 10.1016/j.cossms.2004.03.009.

54. Ma, W. The thermal cycling behavior of lanthanum-cerium oxide thermal barrier coating prepared by EB-PVD / W. Ma, S. Gong, H. Xu, X. Cao // *Surf. Coat. Technol.* – 2006. – V. 200. – N 16–17. – P. 5113–5118. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2005.05.033.

55. Чубаров Д. А. Выбор керамического материала для теплозащитных покрытий лопаток авиационных турбин на рабочие температуры до 1400°C / Д. А. Чубаров, С. А. Будиновский // *Тр. ВИАМ.* – 2015. – N 4. – С. 48–53. – doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-4-7-7.

56. Leckie, R. M. Thermochemical compatibility between alumina and $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{3/2}$ thermal barrier coatings / R. M. Leckie, S. Krämer, M. Rühle, C. G. Levi // *Acta Mater.* – 2005. – V. 53. – N 11. – P. 3281–3292. – doi: 10.1016/j.actamat.2005.03.035.

57. Каблов, Е. Н. Жаростойкие и теплозащитные покрытия для лопаток турбины высокого давления перспективных ГТД / Е. Н. Каблов, С. А. Мубояджян // *Авиац. материалы и технологии.* – 2012. – N 5. – С. 60–70.

58. Miller, R. A. Thermal barrier coatings for aircraft engines: history and directions / R. A. Miller // *J. Therm. Spray Technol.* – 1997. – V. 6. – N 1. – P. 35–42. – doi: 10.1007/BF02646310.
59. Mikuškiewicz, M. Synthesis and thermal properties of zirconate, hafnate and cerate of samarium / M. Mikuškiewicz, D. Migas, G. Moskal // *Surf. Coat. Technol.* – 2018. – V. 354. – P. 66–75. – doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.08.096.
60. Ewing, R. C. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides / R. C. Ewing, W. J. Weber, J. Lian // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – N 11. – P. 5949–5971. – doi: 10.1063/1.1707213.
61. Liu, R. Materials and physical properties of high- κ oxide films / R. Liu // *Materials Fundamentals of Gate Dielectrics* / ed. A. A. Demkov, A. Navrotsky. – Dordrecht : Springer-Verlag, 2005. – Chap. 1. – P. 1–36. – doi: 10.1007/1-4020-3078-9_1.
62. Böске, T. S. Ferroelectricity in hafnium oxide thin films / T. S. Böске, J. Müller, D. Bräuhaus, U. Schröder, U. Böttger // *Appl. Phys. Lett.* – 2011. – V. 99. – N 10. – P. 102903. – doi: 10.1063/1.3634052.
63. Müller, J. Ferroelectricity in yttrium-doped hafnium oxide / J. Müller, U. Schröder, T. S. Böске, I. Müller, U. Böttger, L. Wilde, J. Sundqvist, M. Lemberger, P. Kücher, T. Mikolajick, L. Frey // *J. Appl. Phys.* – 2011. – V. 110. – N 11. – P. 114113. – doi: 10.1063/1.3667205.
64. Müller S., Adelman C., Singh A., Van Elshocht S., Schröder U., Mikolajick T. Ferroelectricity in Gd-doped HfO_2 thin films / S. Müller, C. Adelman, A. Singh, S. Van Elshocht, U. Schröder, T. Mikolajick // *ECS J. Solid State Sci. Technol.* – 2012. – V. 1. – N 6. – P. N123–N126. – doi: 10.1149/2.002301jss.
65. Shlyakhtina, A. V. Morphotropy, isomorphism, and polymorphism of $Ln_2M_2O_7$ -based ($Ln = La-Lu, Y, Sc; M = Ti, Zr, Hf, Sn$) oxides / A. V. Shlyakhtina // *Crystallogr. Rep.* – 2013. – V. 58. – N 4. – P. 548–562. – doi: 10.1134/S1063774513020259.
66. Subramanian, M. A. Oxide pyrochlores - A review / M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao // *Prog. Solid State Chem.* – 1983. – V. 15. – N 2. – P. 55–143. – doi: 10.1016/0079-6786(83)90001-8.
67. Cepeda-Sánchez, N. M. Mechanochemical synthesis and electrical properties of $Gd_2Hf_{2-x}Zr_xO_7$ solid electrolytes for their use in SOFC's / N. M. Cepeda-Sánchez, A. F. Fuentes, F. A. López-Cota, M. Rodríguez-Reyes, J. A. Díaz-Guillén // *J. Appl. Electrochem.* – 2015. – V. 45. – N 11. – P. 1231–1237. – doi: 10.1007/s10800-015-0828-x.
68. Shlyakhtina, A. V. Effect of non-stoichiometry and synthesis temperature on the structure and conductivity of $Ln_{2+x}M_{2-x}O_{7-x/2}$ ($Ln = Sm-Gd; M = Zr, Hf; x = 0-0.286$) / A. V. Shlyakhtina, A. V. Knotko, M. V. Boguslavskii, S. Y. Stefanovich, I. V. Kolbanov, L. L. Larina, L. G.

Shcherbakova // *Solid State Ionics*. – 2007. – V. 178. – N 1–2. – P. 59–66. – doi: 10.1016/j.ssi.2006.11.001.

69. Shlyakhtina, A. V. Structure and electrical conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Tb}$; $X = 0, 0.096$) / A. V. Shlyakhtina, M. V. Boguslavskii, S. Y. Stefanovich, I. V. Kolbanev, A. V. Knotko, O. K. Karyagina, S. A. Borisov, L. G. Shcherbakova // *Inorg. Mater.* – 2006. – V. 42. – N 5. – P. 519–527. – doi: 10.1134/S002016850605013X.

70. Shlyakhtina, A. V. Study of bulk and grain-boundary conductivity of $\text{Ln}_{2+x}\text{Hf}_{2-x}\text{O}_{7-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{Sm-Gd}$; $x = 0, 0.096$) pyrochlores / A. V. Shlyakhtina, S. N. Savvin, A. V. Levchenko, A. V. Knotko, P. Fedtke, A. Busch, T. Barfels, M. Wienecke, L. G. Shcherbakova // *J. Electroceram.* – 2010. – V. 24. – N 4. – P. 300–307. – doi: 10.1007/s10832-009-9572-0.

71. Shevthenko, A. V. DTA method applikation to the highest refractory oxide systems investigation / A. V. Shevthenko, L. M. Lopato // *Thermochim. Acta.* – 1985. – V. 93. – P. 537–540. – doi: 10.1016/0040-6031(85)85135-2.

72. Zhang Y. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides ($\text{RE} = \text{La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc}$ and Y) / Y. Zhang, I. H. Jung // *Calphad Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.* – 2017. – V. 58. – P. 169–203. – doi: 10.1016/j.calphad.2017.07.001.

73. Grundy, A. N. Thermodynamic assessment of the lanthanum-oxygen system / A. N. Grundy, B. Hallstedt, L. J. Gauckler // *J. Phase Equilib.* – 2001. – V. 22. – N 2. – P. 105–113. – doi: 10.1361/105497101770338950.

74. Konings, R. J. M. The thermodynamic properties of the f-elements and their compounds. Part 2. The lanthanide and actinide oxides / R. J. M. Konings, O. Beneš, A. Kovács, D. Manara, D. Sedmidubský, L. Gorokhov, V. S. Iorish, V. Yungman, E. Shenyavskaya, E. Osina // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 2014. – V. 43. – N 1. – P. 013101. – doi: 10.1063/1.4825256.

75. Coutures J. P. Melting temperatures of refractory oxides: Part II Lanthanoid sesquioxides / J. P. Coutures, M. H. Rand // *Pure Appl. Chem.* – 1989. – V. 61. – N 8. – P. 1461–1482. – doi: 10.1351/pac198961081461.

76. Swamy, V. Thermodynamic properties of Y_2O_3 phases and the yttrium-oxygen phase diagram / V. Swamy, H. J. Seifert, F. Aldinger // *J. Alloy. Compd.* – 1998. – V. 269. – N 1–2. – P. 201–207. – doi: 10.1016/S0925-8388(98)00245-X.

77. Djurovic, D. Thermodynamic modeling of the yttrium-oxygen system / D. Djurovic, M. Zinkevich, F. Aldinger // *Calphad Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.* – 2007. – V. 31. – N 4. – P. 560–566. – doi: 10.1016/j.calphad.2007.01.010.

78. Hlaváč, J. Melting temperatures of refractory oxides: Part I / J. Hlaváč // *Pure Appl.*

Chem. – 1982. – V. 54. – N 3. – P. 681–688. – doi: 10.1351/pac198254030681.

79. Glushkova, V. B. Ceramics based on monoclinic hafnia / V. B. Glushkova, T. I. Panova, L. I. Podzorova // Glass Phys. Chem. – 2006. – V. 32. – N 2. – P. 238–242. – doi: 10.1134/S1087659606020180.

80. Wang, C. The zirconia-hafnia system: DTA measurements and thermodynamic calculations / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89. – N 12. – P. 3751–3758. – doi: 10.1111/j.1551-2916.2006.01286.x.

81. Luo, X. Monoclinic to tetragonal transformations in hafnia and zirconia: A combined calorimetric and density functional study / X. Luo, W. Zhou, S. V. Ushakov, A. Navrotsky, A. A. Demkov // Phys. Rev. B. – 2009. – V. 80. – N 13. – P. 134119. – doi: 10.1103/PhysRevB.80.134119.

82. Curtis, C. E. Some properties of hafnium oxide, hafnium silicate, calcium hafnate, and hafnium carbide / C. E. Curtis, L. M. Doney, J. R. Johnson // J. Am. Ceram. Soc. – 1954. – V. – 37. – N 10. – P. 458–465. – doi: 10.1111/j.1151-2916.1954.tb13977.x.

83. Kisi, E. H. Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation / E. H. Kisi, C. J. Howard // Key Eng. Mater. – 1998. – V. 153–154. – P. 1–36. – doi: 10.4028/www.scientific.net/kem.153-154.1.

84. Schelling, P. K. Mechanism of the cubic-to-tetragonal phase transition in zirconia and yttria-stabilized zirconia by molecular-dynamics simulation / P. K. Schelling, S. R. Phillpot, D. Wolf // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – N 7. – P. 1609–1619. – doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb00885.x.

85. Wang, C. On the thermodynamic modeling of the Zr–O system / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // Calphad Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem. – 2004. – V. 28. – N 3. – P. 281–292. – doi: 10.1016/J.CALPHAD.2004.09.002.

86. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4 т. Т. IV. Элементы Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Кн. 1. Вычисление термодинамических свойств / Л. В. Гурвич [и др.] ; под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Бергмана, И. В. Вейца, В. А. Медведева, Г. А. Хачкурузова, В. С. Юнгмана. – 3-е изд., перераб. и расширен. – М. : Наука, 1982. – 623 с.

87. Duran, P. Phase relationships in the systems $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ / P. Duran // Ceram. Int. – 1975. – V. 1. – N 1. – P. 10–13. – doi: 10.1016/0390-5519(75)90032-0.

88. Шевченко, А. В. Системы HfO_2 - оксиды р.з.э. в области с высоким содержанием оксида р.з.э / А. В. Шевченко, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1982. – Т. 18. – N 11. – С. 1842–1846.

89. Шевченко, А. В. Взаимодействие HfO_2 с оксидами лантана, празеодима и неодима

при высоких температурах / А. В. Шевченко, Л. М. Лопато, З. А. Зайцева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – N 9. – С. 1530–1534.

90. Duran, P. The system hafnia-samarium / P. Duran // J. Am. Ceram. Soc. – 1979. – V. 62. – N 1–2. – P. 9–12. – doi: 10.1111/j.1151-2916.1979.tb18794.x.

91. Шевченко, А. В. Системы HfO_2 с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах / А. В. Шевченко, Л. М. Лопато, Л. В. Назаренко // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – Т. 20. – N 11. – С. 1862–1866.

92. Шевченко, А. В. Взаимодействие оксидов самария и гадолиния с оксидом иттрия / А. В. Шевченко, Б. С. Нигманов, З. А. Зайцева, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22. – N 5. – С. 775–779.

93. Ushakov, S. V. Effect of La and Y on crystallization temperatures of hafnia and zirconia / S. V. Ushakov, C. E. Brown, A. Navrotsky // J. Mater. Res. – 2004. – V. 19. – N 3. – P. 693–696. – doi: 10.1557/jmr.2004.19.3.693.

94. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. / Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова ; отв. ред. Ф. Я. Галахов. – Л. : Наука, Ленингр. отд., 1985. – 284 с.

95. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник. Вып. 5. Двойные системы. Ч. 3. / Ин-т химии силикатов им. И. В. Гребенщикова ; отв. ред. Ф. Я. Галахов. – Л. : Наука, Ленингр. отд., 1987. – 287 с.

96. Glushkova, V. B. HfO_2 -based refractory compounds and solid solutions. I. Phase diagrams of the systems $\text{HfO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ and $\text{HfO}_2\text{-MO}$ / V. B. Glushkova, M. V. Kravchinskaya // Ceram. Int. – 1985. – V. 11. – N 2. – P. 56–65. – doi: 10.1016/0272-8842(85)90010-0.

97. Cao, Z. Thermodynamic modeling of the $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system / Z. Cao, W. Xie, Z. Qiao, X. Xing // J. Am. Ceram. Soc. – 2017. – V. 100. – N 1. – P. 365–377. – doi: 10.1111/JACE.14462.

98. Fabrichnaya, O. Phase relations in the $\text{ZrO}_2\text{-Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system: experimental investigation and thermodynamic modelling / O. Fabrichnaya, G. Savinykh, T. Zienert, G. Schreiber, H. J. Seifert // Int. J. Mater. Res. – 2012. – V. 103. – N 12. – P. 1469–1487. – doi: 10.3139/146.110794.

99. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria in the hafnia-yttria-lanthana system / E. R. Andrievskaya, L. M. Lopato // J. Am. Ceram. Soc. – 2001. – V. 84. – N 10. – P. 2415–2420. – doi: 10.1111/j.1151-2916.2001.tb01023.x.

100. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria during solidification of alloys of the ternary system $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ / E. R. Andrievskaya, L. M. Lopato // Powder Metall. Met. Ceram. – 2002. –

V. 41. – N 11. – P. 609–619. – doi: 10.1023/A:1022936320627.

101. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria in the system $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ at 1900°C / E. R. Andrievskaya, L. M. Lopato, V. P. Smirnov // Powder Metall. Met. Ceram. – 2006. – V. 45. – N 1–2. – P. 59–71. – doi: 10.1007/s11106-006-0042-9.

102. Andrievskaya, E. R. Phase equilibria in the system hafnia-yttria-samarium at 1600 °C / E. R. Andrievskaya, V. Smirnov, L. M. Lopato // High Temp. Mater. Process. – 2004. – V. 23. – N 3. – P. 147–162. – doi: 10.1515/HTMP.2004.23.3.147.

103. Walsh, P. N. Vaporization of rare-earth oxides / P. N. Walsh, H. W. Goldstein, D. White // J. Am. Ceram. Soc. – 1960. – V. 43. – N 5. – P. 229–233. – doi: 10.1111/J.1151-2916.1960.TB14589.X.

104. Щукарёв, С. А. Масс-спектрометрическое изучение состава пара над окислами редкоземельных элементов / С. А. Щукарёв, Г. А. Семёнов // Докл. АН СССР. – 1961. – Т. 141. – N 3. – С. 652–655.

105. Goldstein, H. W. Rare earths I. Vaporization of La_2O_3 and Nd_2O_3 : dissociation energies of gaseous LaO and NdO / H. W. Goldstein, P. N. Walsh, D. White // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 65. – N 8. – P. 1400–1404. – doi: 10.1021/J100826A029.

106. Ackermann, R. J. A high temperature study of the stoichiometry, phase behavior, vaporization characteristics, and thermodynamic properties of the lanthanum+oxygen system / R. J. Ackermann, E. G. Rauh // J. Chem. Thermodyn. – 1971. – V. 3. – N 4. – P. 445–460. – doi: 10.1016/S0021-9614(71)80027-7.

107. Trevisan, G. Non-congruent vaporization of some rare earth oxides / G. Trevisan, R. Depaus // Zeitschrift Naturforsch. Tl. A. – 1973. – V. 28. – N 1. – P. 37–45.

108. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М. : ЛКИ. 2008. 480 p.

109. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4 т. Т. IV. Элементы Cr, Mo, W, V, Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, Sc, Y, La, Th, U, Pu, Li, Na, K, Rb, Cs и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств / Л. В. Гурвич [и др.] ; под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Бергмана, И. В. Вейца, В. А. Медведева, Г. А. Хачкурузова, В. С. Юнгмана. – 3-е изд., перераб. и расширен. – М. : Наука, 1982. – 560 с.

110. Panish, M. B. Vaporization of several rare earth oxides / M. B. Panish // J. Chem. Phys. – 1961. – V. 34. – N 3. – P. 1079–1080. – doi: 10.1063/1.1731658.

111. Ames, L. L. Rare earths. IV. Dissociation energies of the gaseous monoxides of the rare earths / L. L. Ames, P. N. Walsh, D. White // J. Phys. Chem. – 1967. – V. 71. – N 8. – P. 2707–2718. – doi: 10.1021/j100867a049.

112. Stolyarova, V. L. Samarium oxide at high temperatures: sublimation and thermodynamics / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, S. M. Shugurov // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2020. – V. 90. – N 5. – P. 874–876. – doi: 10.1134/S1070363220050199.
113. Ackermann, R. J. Thermodynamic properties of gaseous yttrium monoxide. Correlation of bonding in group III transition- metal monoxides / R. J. Ackermann, E. G. Rauh, R. J. Thorn // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 40. – N 3. – P. 883–889. – doi: 10.1063/1.1725221.
114. Ackermann, R. J. The thermodynamic properties of substoichiometric yttrium sesquioxide / R. J. Ackermann, E. G. Rauh // *J. Chem. Thermodyn.* – 1973. – V. 5. – N 3. – P. 331–340. – doi: 10.1016/S0021-9614(73)80021-7.
115. Марушкин, К. Н. Термодинамические свойства оксидов циркония, гафния и иттрия / К. Н. Марушкин, А. С. Алиханян, В. П. Орловский // *Журн. неорганич. хим.* – 1990. – Т. 35. – N 8. – С. 2071–2077.
116. Kablov, E. N. Mass-spectrometric study of vaporization of high refractory ceramics / E. N. Kablov, Y. I. Folomeikin, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin // *Dokl. Phys. Chem.* – 2015. – V. 463. – N 1. – P. 150–153. – doi: 10.1134/S0012501615070039.
117. Sevastyanov, V. G. Synthesis, vaporization and thermodynamics of ceramic powders based on the Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system / V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, N. T. Kuznetsov // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 153. – P. 78–87. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2014.12.037.
118. Kablov, E. N. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Y_2O_3 - ZrO_2 system studied by KEMS / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, F. N. Karachevtsev // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – V. 794. – P. 606–614. – doi: 10.1016/j.jallcom.2019.04.208.
119. Hoch, M. Vapor pressures of inorganic substances. XII. Zirconium dioxide / M. Hoch, M. Nakata, H. L. Johnston // *J. Am. Chem. Soc.* – 1954. – V. 76. – N 10. – P. 2651–2652. – doi: 10.1021/ja01639a014.
120. Chupka, W. A. Thermodynamics of the Zr- ZrO_2 system: The dissociation energies of ZrO and ZrO_2 / W. A. Chupka, J. Berkowitz, M. G. Inghram // *J. Chem. Phys.* – 1957. – V. 26. – N 5. – P. 1207–1210. – doi: 10.1063/1.1743494.
121. Vaporization of zirconium oxide : AEC Research and Development Report / *Atomics International, North American Aviation, Inc. ; Nakata M. M., McKisson R. L., Pollock B. D.* – Canoga Park, California, 1961. – 14 p. – N NAA-SR-6095.
122. Белов, А. Н. Масс-спектрометрическое определение температурных зависимостей давления пара газообразных оксидов над двуокисями тория и циркония / А. Н. Белов, Г. А.

Семёнов // Журн. физ. хим. – 1979. – Т. 53. – N 12. – С. 3050–3054.

123. Казенас, Е. К. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов титана, циркония и гафния / Е. К. Казенас, И. О. Самойлова, А. А. Петров. – 15 с. – Деп. в ВИНТИ 3.11.1989, N 6674-B89.

124. Stolyarova, V. L. High-temperature mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{UO}_2\text{-ZrO}_2$ system / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, K. Masaki, D. Costa // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2020. – V. 34. – N 19. – P. e8862. – doi: 10.1002/rcm.8862.

125. Panish, M. B. Thermodynamics of the vaporization of Hf and HfO_2 : Dissociation energy of HfO / M. B. Panish, L. Reif // *J. Chem. Phys.* – 1963. – V. 38. – N 1. – P. 253–256. – doi: 10.1063/1.1733473.

126. Thermodynamic and kinetic stability of refractory materials at ultra-high temperatures : Interim report 1989-1990 / Metallurgy Division of the National Institute of Standards and Technology ; Hastie J. W., Schenck P. K., Bonnell D. W. – Gaithersburg, 1990. – 26 p.

127. Kablov, E. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, F. N. Karachevtsev // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2019. – V. 33. – N 19. – P. 1537–1546. – doi: 10.1002/rcm.8501.

128. Ushakov, S. V. Energetics of defect fluorite and pyrochlore phases in lanthanum and gadolinium hafnates / S. V. Ushakov, A. Navrotsky, J. A. Tangeman, K. B. Helean // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90. – N 4. – P. 1171–1176. – doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01592.x.

129. Ushakov, S. V. Fluorite and pyrochlore phases in the $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ systems: characterization and calorimetric study of samples quenched from melts formed by laser heating and aerodynamic levitation / S. V. Ushakov, A. Navrotsky, J. A. Tangeman // *MRS Online Proc. Libr.* – 2008. – V. 1122. – P. 1122-O01-07. – doi: 10.1557/PROC-1122-O01-07.

130. Babu, R. Calorimetric measurements on rare earth pyrohafnates $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (RE=La, Eu, Gd) / R. Babu, K. Nagarajan // *J. Alloy. Compd.* – 1998. – V. 265. – N 1–2. – P. 137–139. – doi: 10.1016/S0925-8388(97)00430-1.

131. Kopan', A. R. Calorimetric study of the $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ heat capacity in the range 57–302 K / A. R. Kopan', M. P. Gorbachuk, S. M. Lakiza, Y. S. Tishchenko // *Powder Metall. Met. Ceram.* – 2016. – V. 54. – N 11–12. – P. 696–703. – doi: 10.1007/s11106-016-9764-5.

132. Vorozhtcov, V. A. Thermodynamic properties of lanthanum, neodymium, gadolinium hafnates ($\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$): Calorimetric and KEMS studies / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, M. V. Chislov, I. A. Zvereva, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko // *J. Mater. Res.* – 2019. – V. 34. – N 19. – P. 3326–3336. – doi: 10.1557/jmr.2019.206.

133. Guskov, V. N. Low-temperature heat capacity of lanthanum hafnate / V. N. Guskov, P.

G. Gagarin, A. V. Guskov, V. V. Tyurin, K. S. Gavrichev // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2019. – V. 64. – N 11. – P. 1436–1441. – doi: 10.1134/S0036023619110068.

134. Sun, M. Theoretical investigation of mechanical and thermal properties of RE₂Hf₂O₇ (RE=La, Ce, Pr, Nd, Pm and Sm) pyrochlore oxides / M. Sun, Y. Sui, K. Gao, C. Tan, L. Dai, G. Zhou, Y. Zhang // *Ceram. Int.* – 2019. – V. 45. – N 9. – P. 12101–12105. – doi: 10.1016/j.ceramint.2019.03.108.

135. Krishnaiah, M. V. Thermal diffusivity and thermal conductivity studies on europium, gadolinium and lanthanum pyrohafnates / M. V. Krishnaiah, P. S. Murthi, C. K. Mathews // *Thermochim. Acta.* – 1989. – V. 140. – P. 103–107. – doi: 10.1016/0040-6031(89)87289-2.

136. Папуцкий, Ю. П. Энтальпии образования гафнатов и цирконатов редкоземельных элементов / Ю. П. Папуцкий, В. А. Кржижановская, В. Б. Глушкова // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1974. – Т. – 10. – N 8. – С. 1551–1552.

137. Kutty, K. V. G. Thermal expansion behaviour of some rare earth oxide pyrochlores / K. V. G. Kutty, S. Rajagopalan, C. K. Mathews, U. V. Varadaraju // *Mater. Res. Bull.* – 1994. – V. 29. – N 7. – P. 759–766. – doi: 10.1016/0025-5408(94)90201-1.

138. Simoncic, P. Energetics of rare-earth-doped hafnia / P. Simoncic, A. Navrotsky // *J. Mater. Res.* – 2007. – V. 22. – N 04. – P. 876–885. – doi: 10.1557/jmr.2007.0133.

139. Simoncic, P. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth, yttrium, and scandium stabilized zirconia and hafnia / P. Simoncic, A. Navrotsky // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90. – N 7. – P. 2143–2150. – doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x.

140. Kandan, R. Enthalpy measurements on rare earth hafnates RE₂O₃·2HfO₂ (s) (RE = Sm, Eu, Dy) / R. Kandan, B. Prabhakara Reddy, G. Panneerselvam, U. K. Mudali // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2018. – V. 131. – N 3. – P. 2687–2692. – doi: 10.1007/s10973-017-6802-6.

141. Guskov, A. V. Heat capacity and thermal expansion of samarium hafnate / A. V. Guskov, P. G. Gagarin, V. N. Guskov, A. V. Khoroshilov, K. S. Gavrichev // *Inorg. Mater.* – 2021. – V. 57. – N 10. – P. 1015–1019. – doi: 10.1134/S0020168521100046.

142. Сидоров, Л. Н. Масс-спектральные термодинамические исследования / Л. Н. Сидоров, М. В. Коробов, Л. В. Журавлёва. – М. : Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 208 с.

143. Measuring thermodynamic properties of metals and alloys with Knudsen effusion mass spectrometry : NASA Technical Paper / NASA John H. Glenn Research Center ; Copland E. H., Jacobson N. S. – Cleveland: NASA Center for Aerospace Information, 2010. – 50 p. – Sponsoring/Monitoring Report Number NASA/TP-2010-216795.

144. de Laeter, J. R. Applications of Inorganic Mass Spectrometry / J. R. de Laeter – New York : John Wiley & Sons, 2001. – 496 p.

145. Inghram, M. G. Mass spectrometry applied to high temperature chemistry / M. G. Inghram, J. Drowart // *International Symposium on High Temperature Technology*. – 1960. – P. 274–311.
146. Hilpert, K. High temperature mass spectrometry in materials research / K. Hilpert // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1991. – V. 5. – N 4. – P. 175–187. – doi: 10.1002/rcm.1290050408.
147. Lopatin, S. I. High-temperature mass spectrometric determinations of relative ionization cross-sections of gaseous TiO, TiO₂, VO, VO₂, YO, HfO and GeO molecules / S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, K. A. Emelyanova // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2013. – V. 27. – N 21. – P. 2338–2342. – doi: 10.1002/rcm.6702.
148. Pottie, R. F. Discrimination in electron multipliers for atomic ions II. Comparison of yields for 61 atoms / R. F. Pottie, D. L. Cocke, K. A. Gingerich // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1973. – V. 11. – N 1. – P. 41–48. – doi: 10.1016/0020-7381(73)80054-3.
149. Сидоров, Л. Н. Масс-спектрометрический метод определения парциальных давлений паров и относительных сечений ионизации молекул по изотермам полного испарения / Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин // *Докл. АН СССР*. – 1963. – Т. 151. – N 1. – С. 136–139.
150. Сидоров, Л. Н. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы NaF-ZrF₄ / Л. Н. Сидоров, П. А. Акишин, В. И. Белоусов, В. Б. Шольц // *Журн. физ. хим.* – 1964. – Т. 38. – N 1. – С. 146–150.
151. Sidorov, L. N. Mass spectrometric investigation of two-component systems of complex vapour composition by the isothermal evaporation method / L. N. Sidorov, V. B. Shol'ts // *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* – 1972. – V. 8. – N 5. – P. 437–456. – doi: 10.1016/0020-7381(72)80014-7.
152. Zeifert, P. L. Measurement of vapor pressure of refractories / P. L. Zeifert // *High Temperature Technology* / ed. Kempbell I. E. – New York : John Wiley, 1956. – P. 485–496.
153. Stolyarova, V. L. Ceramics based on the Sm₂O₃-Y₂O₃ and Sm₂O₃-HfO₂ systems at high temperatures: Thermodynamics and modeling / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, A. L. Shilov, S. I. Lopatin, S. M. Shugurov // *Mater. Chem. Phys.* – 2020. – V. 252. – P. 123240. – doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123240.
154. Kablov, E. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ system / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, A. L. Shilov, F. N. Karachevtsev, P. N. Medvedev // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2020. – V. 34. – N 8. – P. e8693. – doi: 10.1002/rcm.8693.
155. Vorozhtcov, V. A. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A.

Sakharov, V. G. Sevastyanov, N. T. Kuznetsov // *J. Alloy. Compd.* – 2018. – V. 735. – P. 2348–2355. – doi: 10.1016/J.JALLCOM.2017.11.319.

156. Stolyarova, V. L. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system at high temperatures / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, A. L. Shilov // *Thermochim. Acta.* – 2018. – V. 668. – P. 87–95. – doi: 10.1016/J.TCA.2018.08.014.

157. Kablov, E. N. Vaporization and thermodynamics of ceramics based on the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by the high-temperature mass spectrometric method / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, O. B. Fabrichnaya, M. O. Ilatovskaya, F. N. Karachevtsev // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2018. – V. 32. – N 9. – P. 686–694. – doi: 10.1002/rcm.8081.

158. Vorozhtcov, V. A. The hafnia-based ceramics containing lanthana or samaria: Mass spectrometric study and calculation of the thermodynamic properties at high temperatures / V. A. Vorozhtcov, S. A. Kirillova, A. L. Shilov, S. I. Lopatin, V. L. Stolyarova // *Mater. Today Commun.* – 2021. – V. – 29. – P. 102952. – doi: 10.1016/j.mtcomm.2021.102952.

159. Lutterotti, L. MAUD: a friendly Java program for material analysis using diffraction / L. Lutterotti, S. Matthies, H. R. Wenk // *Newsl. CPD.* – 1999. – V. 21. – P. 14–15.

160. Морачевский, А. Г. Электрохимические методы в термодинамике металлических систем / А. Г. Морачевский, Г. Ф. Воронин, В. А. Гейдерих, И. Б. Куценок. – М. : Академкнига, 2003. – 334 с. – ISBN 5-94628-064-3.

161. Morachevskii, A. G. Thermodynamic properties of liquid alloys of the system nickel-copper-cobalt / A. G. Morachevskii, L. B. Tsymbulov, E. Y. Kolosova, L. S. Tsemekhman // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2005. – V. 78. – N 1. – P. 57–63. – doi: 10.1007/s11167-005-0231-1.

162. Morachevskii, A. G. Application of Wilson's method to the calculation of thermodynamic properties of liquid ternary metallic systems from the data on boundary binary systems / A. G. Morachevskii, E. Y. Kolosova, L. S. Tsemekhman, L. B. Tsymbulov // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2007. – V. 80. – N 7. – P. 1040–1044. – doi: 10.1134/S107042720707004X.

163. Chartrand, P. On the choice of “geometric” thermodynamic models / P. Chartrand, A. D. Pelton // *J. Phase Equilib.* – 2000. – V. 21. – N 2. – P. 141–147. – doi: 10.1361/105497100770340192.

164. Морачевский, А. Г. Физическая химия. Гетерогенные системы / А. Г. Морачевский, Е. Г. Фирсова. – 2-е изд., стер. – СПб. : Лань, 2015. – 192 с. – ISBN 978-5-8114-1859-6.

165. Hildebrand, J. H. Solubility. XII. Regular Solutions / J. H. Hildebrand // *J. Am. Chem. Soc.* – 1929. – V. 51. – N 1. – P. 66–80. – doi: 10.1021/ja01376a009.

166. Darken, L. S. Application of the Gibbs-Duhem equation to ternary and multicomponent

system / L. S. Darken // *J. Am. Chem. Soc.* – 1950. – V. 72. – N 7. – P. 2909–2914. – doi: 10.1021/ja01163a030.

167. Виниченко, И. Г. Расчёт изотермического равновесия жидкость-пар в четырёхкомпонентной системе этанол-хлороформ-ацетон-гексан / И. Г. Виниченко, А. Н. Мариничев, М. П. Сусарев // *Журн. приклад. хим.* – 1968. – Т. 41. – N 4. – С. 839–849.

168. Vorozhtcov, V. A. Thermodynamics and vaporization of the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry / V. A. Vorozhtcov, V. L. Stolyarova, A. L. Shilov, S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, F. N. Karachevtsev // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2021. – V. 156. – P. 110156. – doi: 10.1016/j.jpcs.2021.110156.

169. Hardy, H. K. A “sub-regular” solution model and its application to some binary alloy systems / H. K. Hardy // *Acta Metall.* – 1953. – V. 1. – N 2. – P. 202–209. – doi: 10.1016/0001-6160(53)90059-5.

170. Vorozhtcov, V. A. Features of thermodynamic description of properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ based ceramics / V. A. Vorozhtcov, A. L. Shilov, V. L. Stolyarova // *Russ. J. Gen. Chem.* – 2019. – V. 89. – N 3. – P. 475–479. – doi: 10.1134/S1070363219030186.

171. Shilov, A. L. Thermodynamic properties of the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system studied by high temperature Knudsen effusion mass spectrometry and optimized using the Barker lattice theory / A. L. Shilov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, V. A. Vorozhtcov // *J. Alloy. Compd.* – 2019. – V. 791. – P. 1207–1212. – doi: 10.1016/J.JALLCOM.2019.03.182.

172. Reddy, K. R. Activity coefficients and excess Gibbs energies for binary mixtures of N-methyl-2-pyrrolidone with some substituted ethanols / K. R. Reddy, D. B. K. Kumar, G. S. Rao, P. V. S. Sairam, P. Anila, C. Rambabu // *J. Chem. Eng. Data.* – 2012. – V. 57. – N 5. – P. 1412–1416. – doi: 10.1021/je3002078.

173. Zhao, E. Extension of the Wilson model to electrolyte solutions / E. Zhao, M. Yu, R. E. Sauvé, M. K. Khoshkbarchi // *Fluid Phase Equilib.* – 2000. – V. 173. – N 2. – P. 161–175. – doi: 10.1016/S0378-3812(00)00393-9.

174. Stolyarova, V. L. High temperature mass spectrometric study of oxide systems and materials / V. L. Stolyarova // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 1993. – V. 7. – N 11. – P. 1022–1032. – doi: 10.1002/rcm.1290071112.

175. Stolyarova, V. L. The potential of the Wilson method in the calculation of the thermodynamic properties of oxide systems at high temperatures / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2021. – V. 66. – N 9. – P. 1396–1404. – doi: 10.1134/S0036023621090163.

176. Barker, J. A. Cooperative orientation effects in solutions / J. A. Barker // *J. Chem. Phys.* – 1952. – V. 20. – N 10. – P. 1526–1532. – doi: 10.1063/1.1700209.

177. Shilov, A. L. Thermodynamic description of the Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 and La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 systems at high temperatures / A. L. Shilov, V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin // *Calphad Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.* – 2019. – V. 65. – P. 165–170. – doi: 10.1016/J.CALPHAD.2019.03.001.
178. Lias, S. G. Gas-phase ion and neutral thermochemistry / S. G. Lias, J. E. Bartmess, J. F. Liebman, J. L. Holmes, R. D. Levin, W. G. Mallard // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* – 1988. – V. 17. – N Suppl. 1. – P. 861.
179. Paule, R. C. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of gold / R. C. Paule, J. Mandel // *Pure Appl. Chem.* – 1972. – V. 31. – N 3. – P. 371–394. – doi: 10.1351/pac197231030371.
180. Stolyarova, V. Thermodynamic properties of the UO_2 - ZrO_2 system studied by the isothermal mass spectrometric vaporization method / V. Stolyarova, A. Shilov, M. Shultz // *J. Nucl. Mater.* – 1997. – V. 247. – P. 41–45. – doi: 10.1016/S0022-3115(97)00029-9.
181. Baïchi, M. Mass spectrometric study of UO_2 - ZrO_2 pseudo-binary system / M. Baïchi, C. Chatillon, C. Guèneau, S. Chatain // *J. Nucl. Mater.* – 2001. – V. 294. – N 1–2. – P. 84–87. – doi: 10.1016/S0022-3115(01)00477-9.
182. Несмеянов, А. Н. Давление пара химических элементов / А. Н. Несмеянов. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
183. Blackburn, P. E. The vaporization of molybdenum and tungsten oxides / P. E. Blackburn, M. Hoch, H. L. Johnston // *J. Phys. Chem.* – 1958. – V. 62. – N 7. – P. 769–773. – doi: 10.1021/j150565a001.
184. Ackermann, R. J. A thermodynamic study of the tungsten-oxygen system at high temperatures / R. J. Ackermann, E. G. Rauh // *J. Phys. Chem.* – 1963. – V. 67. – N 12. – P. 2596–2601. – doi: 10.1021/J100806A023.
185. Bondar', V. V. High-temperature thermodynamic properties of the Al_2O_3 - SiO_2 system / V. V. Bondar', S. I. Lopatin, V. L. Stolyarova // *Inorg. Mater.* – 2005. – V. – 41. – N 4. – P. 362–369. – doi: 10.1007/s10789-005-0138-5.
186. Lopatin, S. I. Ti_3O_5 and V_2O_3 vaporization / S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, Z. G. Tyurnina, N. G. Tyurnina // *Glass Phys. Chem.* – 2021. – V. 47. – N 1. – P. 38–41. – doi: 10.1134/S1087659621010077.
187. Пирометр оптический ЭОП-66. Паспорт. Харьковский экспериментальный завод «Прибор». 1971. 12 с.
188. Quinn, T. J. Emissivity and temperature measurement / T. J. Quinn // *Rev. Int. des Hautes Temp. des Refract.* – 1970. – V. 7. – N 3. – P. 180–191.

189. Paule, R. C. Analysis of interlaboratory measurements on the vapor pressure of cadmium and silver / R. C. Paule, J. Mandel // *Pure Appl. Chem.* – 1972. – V. 31. – N 3. – P. 395–432. – doi: 10.1351/pac197231030395.

190. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4 т. Т. III. Элементы В, Al, Ga, In, Tl, Be, Mg, Ca, Sr, Ba и их соединения. Кн. 2. Таблицы термодинамических свойств / Л. В. Гурвич [и др.] ; под ред. В. П. Глушко, Л. В. Гурвича, Г. А. Бергмана, И. В. Вейца, В. А. Медведева, Г. А. Хачкурузова, В. С. Юнгмана. – 3-е изд., перераб. и расширен. – М. : Наука, 1981. – 400 с.

191. Fabrichnaya, O. Thermodynamic assessment of the systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ and $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ / O. Fabrichnaya, M. Zinkevich, F. Aldinger // *Int. J. Mater. Res.* – 2006. – V. 97. – N 11. – P. 1495–1501. – doi: 10.3139/146.101411.

192. Kablov, E. N. Mass spectrometric study of thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system at high temperatures / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, V. A. Vorozhtcov, F. N. Karachevtsev, Y. I. Folomeikin // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2017. – V. 31. – N 6. – P. 538–546. – doi: 10.1002/rcm.7809.

193. Kablov, E. N. High-temperature mass spectrometric study of the vaporization processes and thermodynamic properties in the $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ system / E. N. Kablov, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, V. A. Vorozhtcov, F. N. Karachevtsev, Y. I. Folomeikin // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2017. – V. 31. – N 13. – P. 1137–1146. – doi: 10.1002/rcm.7892.

194. Stolyarova, V. L. Mass Spectrometric Study of the Vaporization of Oxide Systems / V. L. Stolyarova, G. A. Semenov ; ed. J. H. Beynon. – Chichester : John Wiley, 1994. 434 p. – ISBN 978-0471939887.

195. Белов, А. Н. Термодинамика бинарных твёрдых растворов оксидов циркония, гафния и иттрия по данным высокотемпературной масс-спектрометрии / А. Н. Белов, Г. А. Семёнов // *Журн. физ. хим.* – 1985. – Т. 59. – N 3. – С. 589–592.

196. Shugurov, S. M. Thermodynamic properties of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ system by Knudsen effusion mass spectrometry at high temperature / S. M. Shugurov, O. Y. Kurapova, S. I. Lopatin, V. G. Konakov, E. A. Vasil'eva // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2017. – V. 31. – N 23. – P. 2021–2029. – doi: 10.1002/rcm.7997.

197. Stolyarova, V.L. Mass spectrometric study of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ system at high temperatures / V. L. Stolyarova, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, S. M. Shugurov, A. L. Shilov, F. N. Karachevtsev // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2021. – V. 35. – N 9. – P. e9066. – doi: 10.1002/rcm.9066.

Приложение А
(справочное)

Интенсивности ионного тока LaO^+ в масс-спектрах пара над La_2O_3 и $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

Таблица А.1 – Интенсивности ионного тока LaO^+ (I_{LaO^+}) в масс-спектрах пара над индивидуальным La_2O_3 , парциальные давления пара LaO (p_{LaO}), полученные методом сравнения ионных токов по уравнению (19) в температурном интервале 1953-2333 К. Приведены также значения парциальных давлений пара LaO над La_2O_3 ($p_{\text{LaO}}^{\text{eq}}$) согласно уравнению (56)

Температура, К	I_{LaO^+} , усл. ед.	p_{LaO} , Па	$p_{\text{LaO}}^{\text{eq}}$, Па
1953	1.8	$(7\pm 1)\times 10^{-3}$	7×10^{-3}
2019	7	$(2.8\pm 0.5)\times 10^{-2}$	2.3×10^{-2}
2064	12	$(5.0\pm 0.6)\times 10^{-2}$	4.9×10^{-2}
2097	24	$(1.0\pm 0.1)\times 10^{-1}$	8.4×10^{-2}
2138	34	$(1.5\pm 0.1)\times 10^{-1}$	1.6×10^{-1}
2166	63	$(2.7\pm 0.3)\times 10^{-1}$	2.5×10^{-1}
2064	12	$(5.0\pm 0.6)\times 10^{-2}$	4.9×10^{-2}
2085	16	$(6.7\pm 0.7)\times 10^{-2}$	7.0×10^{-2}
2175	75	$(3.3\pm 0.3)\times 10^{-1}$	2.8×10^{-1}
2243	180	$(8.1\pm 0.8)\times 10^{-1}$	7.5×10^{-1}
2275	290	1.3 ± 0.1	1.2
2154	51	$(2.2\pm 0.2)\times 10^{-1}$	2.1×10^{-1}
2105	19	$(8.0\pm 0.8)\times 10^{-2}$	9.6×10^{-2}
2022	5.1	$(2.1\pm 0.2)\times 10^{-2}$	2.4×10^{-2}
2126	26	$(1.1\pm 0.1)\times 10^{-1}$	1.3×10^{-1}
2223	93	$(4.1\pm 0.4)\times 10^{-1}$	5.7×10^{-1}
2333	530	2.5 ± 0.2	2.5
Примечание – Для расчёта p_{LaO} использованы следующие величины: $I_{\text{Au}^+} = 108$ усл. ед. при температуре 1634 К, $p_{\text{Au}} = 0.71$ Па при указанной температуре согласно [179], $\sigma_{\text{LaO}} / \sigma_{\text{Au}} = 0.559$ при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, согласно данным [30].			

Таблица А.2 – Интенсивности ионного тока LaO^+ (I_{LaO^+}) в масс-спектрах пара над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, парциальные давления пара LaO (p_{LaO}), полученные методом сравнения ионных токов по уравнению (19) в температурном интервале 2190-2447 К. Приведены также значения парциальных давлений пара LaO над $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ($p_{\text{LaO}}^{\text{eq}}$) согласно уравнению (57)

Температура, К	I_{LaO^+} , усл. ед.	p_{LaO} , Па	$p_{\text{LaO}}^{\text{eq}}$, Па
2294	21	$(1.7 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	1.8×10^{-1}
2229	10	$(8.0 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	6.7×10^{-2}
2190	3.9	$(3.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	3.6×10^{-2}
2272	13	$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-1}$	1.3×10^{-1}
2297	27	$(2.2 \pm 0.2) \times 10^{-1}$	1.9×10^{-1}
2371	84	$(7.2 \pm 0.5) \times 10^{-1}$	5.4×10^{-1}
2432	150	1.3 ± 0.1	1.2
2447	130	1.1 ± 0.1	1.5
Примечание – Для расчёта p_{LaO} использованы следующие величины: $I_{\text{Au}^+} = 51$ усл. ед. при температуре 1623 К, $p_{\text{Au}} = 0.6$ Па при указанной температуре согласно [179], $\sigma_{\text{LaO}} / \sigma_{\text{Au}} = 0.559$ при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ, согласно данным [30].			

Приложение Б
(справочное)

Интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$

Таблица Б.1 – Интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ (I_{i+}) в масс-спектрах пара над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ в температурном интервале 2222-2650 К. Приведены также значения парциальных давлений пара SmO и Sm над $\text{Sm}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (p_i^{eq}) согласно уравнениям (58) и (59)

Температура, К	I_{i+} , усл. ед.		p_i^{eq} , Па	
	SmO^+	Sm^+	SmO	Sm
2384	3.6	3.3	7.9×10^{-2}	4.5×10^{-2}
2323	3.0	2.7	4.2×10^{-2}	2.3×10^{-2}
2278	1.5	1.2	2.6×10^{-2}	1.4×10^{-2}
2222	0.9	0.9	1.3×10^{-2}	7.0×10^{-3}
2302	1.8	1.8	3.3×10^{-2}	1.8×10^{-2}
2350	2.7	3.0	5.6×10^{-2}	3.1×10^{-2}
2464	9.6	10.5	1.8×10^{-1}	1.0×10^{-1}
2477	10	11	2.0×10^{-1}	1.2×10^{-1}
2423	4.5	5.1	1.2×10^{-1}	6.8×10^{-2}
2327	1.5	2.1	4.4×10^{-2}	2.4×10^{-2}
2360	3.3	3.6	6.2×10^{-2}	3.5×10^{-2}
2413	5.1	6	1.1×10^{-1}	6.1×10^{-2}
2447	9	9	1.5×10^{-1}	8.7×10^{-2}
2486	13	14	2.2×10^{-1}	1.3×10^{-1}
2497	17	17	2.4×10^{-1}	1.4×10^{-1}
2560	21	23	4.2×10^{-1}	2.6×10^{-1}
2583	26	29	5.2×10^{-1}	3.2×10^{-1}
2600	30	24	6.0×10^{-1}	3.7×10^{-1}
2650	36	45	9.2×10^{-1}	5.8×10^{-1}

Примечание – Величины I_{i+} использованы для определения углового коэффициента A в уравнениях температурных зависимостей p_i типа (2). Коэффициент B рассчитан на основе величины коэффициента A и значений p_i , найденных при температуре 2373 К при полном изотермическом испарении образца № 6-S и по уравнению (19) при испарении образца № 8-S (таблица 11):

$$p_{\text{SmO}} = (7.5 \pm 1.5) \times 10^{-2} \text{ Па}, p_{\text{Sm}} = (4.1 \pm 0.5) \times 10^{-2} \text{ Па (образец № 6-S);}$$

$$p_{\text{SmO}} = (6.7 \pm 1.0) \times 10^{-2} \text{ Па}, p_{\text{Sm}} = (3.9 \pm 0.6) \times 10^{-2} \text{ Па (образец № 8-S).}$$

Приложение В
(справочное)

Результаты изучения образцов системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим
эффузионным методом Кнудсена

Таблица В.1 – Парциальные давления пара LaO , YO и O (p_i) над образцом № 1 (согласно таблице 5) системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, скорости испарения образца (q/t), а также активности La_2O_3 и Y_2O_3 (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К [157]. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La_2O_3	Y_2O_3	HfO_2	LaO	YO	O		La_2O_3	Y_2O_3
31.6	5.0	63.4	1.0	1.6×10^{-3}	1.7×10^{-1}	16	2.4×10^{-2}	2.0×10^{-1}
31.0	5.0	63.9	1.1	1.3×10^{-3}	1.8×10^{-1}	17	2.8×10^{-2}	1.6×10^{-1}
30.3	5.1	64.6	9.8×10^{-1}	6.1×10^{-4}	1.6×10^{-1}	15	1.9×10^{-2}	2.9×10^{-2}
29.2	5.2	65.6	7.9×10^{-1}	1.2×10^{-3}	1.3×10^{-1}	12	1.0×10^{-2}	9.5×10^{-2}
27.9	5.3	66.8	5.5×10^{-1}	1.1×10^{-3}	8.9×10^{-2}	9	3.5×10^{-3}	5.6×10^{-2}
26.9	5.3	67.7	4.8×10^{-1}	8.1×10^{-4}	7.7×10^{-2}	8	2.3×10^{-3}	2.5×10^{-2}
26.0	5.4	68.6	4.7×10^{-1}	5.0×10^{-4}	7.6×10^{-2}	7	2.2×10^{-3}	9.3×10^{-3}
25.3	5.4	69.3	4.3×10^{-1}	5.6×10^{-4}	6.9×10^{-2}	7	1.6×10^{-3}	1.1×10^{-2}
24.0	5.5	70.5	4.1×10^{-1}	6.1×10^{-4}	6.7×10^{-2}	7	1.5×10^{-3}	1.2×10^{-2}
22.7	5.6	71.6	3.3×10^{-1}	5.3×10^{-4}	5.4×10^{-2}	5	7.7×10^{-4}	7.6×10^{-3}
22.2	5.7	72.2	3.2×10^{-1}	5.3×10^{-4}	5.1×10^{-2}	5	6.5×10^{-4}	7.2×10^{-3}
21.1	5.7	73.2	2.7×10^{-1}	5.4×10^{-4}	4.4×10^{-2}	4	4.3×10^{-4}	6.4×10^{-3}
20.1	5.8	74.1	2.9×10^{-1}	3.0×10^{-4}	4.7×10^{-2}	5	5.0×10^{-4}	2.1×10^{-3}
19.1	5.9	75.0	2.9×10^{-1}	3.0×10^{-4}	4.7×10^{-2}	5	5.0×10^{-4}	2.1×10^{-3}
18.1	5.9	76.0	3.3×10^{-1}	3.4×10^{-4}	5.3×10^{-2}	5	7.2×10^{-4}	3.0×10^{-3}
17.1	6.0	76.9	3.3×10^{-1}	3.8×10^{-4}	5.3×10^{-2}	5	7.6×10^{-4}	3.8×10^{-3}
16.1	6.1	77.8	3.2×10^{-1}	3.8×10^{-4}	5.1×10^{-2}	5	6.8×10^{-4}	3.6×10^{-3}
15.1	6.1	78.8	3.2×10^{-1}	3.9×10^{-4}	5.1×10^{-2}	5	6.5×10^{-4}	3.8×10^{-3}
14.2	6.2	79.6	2.1×10^{-1}	2.9×10^{-4}	3.4×10^{-2}	3	2.0×10^{-4}	1.4×10^{-3}
13.3	6.3	80.4	2.1×10^{-1}	2.9×10^{-4}	3.4×10^{-2}	3	2.0×10^{-4}	1.4×10^{-3}
12.0	6.4	81.7	1.9×10^{-1}	2.7×10^{-4}	3.0×10^{-2}	3	1.3×10^{-4}	1.1×10^{-3}

Таблица В.2 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 2 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
29.8	10.1	60.1	1.5	2.2×10^{-3}	2.4×10^{-1}	23	1.1×10^{-1}	5.8×10^{-1}
29.1	10.1	60.8	1.6	2.5×10^{-3}	2.6×10^{-1}	25	1.4×10^{-1}	7.8×10^{-1}
27.3	10.4	62.3	1.4	2.6×10^{-3}	2.3×10^{-1}	23	1.0×10^{-1}	8.0×10^{-1}
25.9	10.6	63.6	1.2	2.4×10^{-3}	1.9×10^{-1}	19	5.9×10^{-2}	5.6×10^{-2}
24.7	10.7	64.5	6.7×10^{-1}	1.8×10^{-3}	1.1×10^{-1}	11	1.0×10^{-2}	1.7×10^{-1}
23.9	10.8	65.3	7.0×10^{-1}	2.5×10^{-3}	1.1×10^{-1}	11	1.2×10^{-2}	3.5×10^{-1}
22.6	11.0	66.4	4.2×10^{-1}	2.6×10^{-3}	6.8×10^{-2}	7	2.5×10^{-3}	2.2×10^{-1}
21.3	11.2	67.5	3.0×10^{-1}	2.1×10^{-3}	4.9×10^{-2}	5	9.5×10^{-4}	1.0×10^{-1}
20.2	11.3	68.5	3.1×10^{-1}	2.6×10^{-3}	5.0×10^{-2}	5	1.0×10^{-3}	1.7×10^{-1}
19.1	11.4	69.5	3.1×10^{-1}	2.2×10^{-3}	5.1×10^{-2}	5	1.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}
17.0	11.7	71.3	2.6×10^{-1}	2.2×10^{-3}	4.2×10^{-2}	4	5.9×10^{-4}	1.0×10^{-1}
15.8	11.9	72.3	2.5×10^{-1}	1.5×10^{-3}	4.0×10^{-2}	4	5.1×10^{-4}	4.7×10^{-2}
15.2	11.9	72.9	2.2×10^{-1}	1.3×10^{-3}	3.5×10^{-2}	3	3.4×10^{-4}	3.0×10^{-2}
14.2	12.1	73.7	1.6×10^{-1}	1.1×10^{-3}	2.7×10^{-2}	3	1.5×10^{-4}	1.5×10^{-2}
13.1	12.2	74.7	1.6×10^{-1}	8.1×10^{-4}	2.6×10^{-2}	3	1.4×10^{-4}	8.6×10^{-3}

Таблица В.3 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 3 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
28.0	15.1	56.8	9.6×10^{-1}	2.2×10^{-3}	1.6×10^{-1}	15	4.6×10^{-2}	3.8×10^{-1}
26.9	15.3	57.8	1.0	2.3×10^{-3}	1.6×10^{-1}	16	5.3×10^{-2}	4.4×10^{-1}
25.8	15.5	58.6	8.3×10^{-1}	2.9×10^{-3}	1.3×10^{-1}	13	3.0×10^{-2}	5.6×10^{-1}
25.1	15.7	59.2	9.1×10^{-1}	3.8×10^{-3}	1.5×10^{-1}	14	3.8×10^{-2}	1
23.8	15.9	60.2	7.4×10^{-1}	5.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}	12	2.1×10^{-2}	1
22.8	16.1	61.1	5.7×10^{-1}	3.1×10^{-3}	9.2×10^{-2}	9	9.4×10^{-3}	4.4×10^{-1}
21.9	16.3	61.8	5.4×10^{-1}	3.3×10^{-3}	8.8×10^{-2}	9	8.3×10^{-3}	4.8×10^{-1}
20.8	16.5	62.6	4.8×10^{-1}	3.3×10^{-3}	7.7×10^{-2}	7	5.6×10^{-3}	4.2×10^{-1}
19.9	16.7	63.4	3.9×10^{-1}	3.1×10^{-3}	6.3×10^{-2}	6	3.0×10^{-3}	3.0×10^{-1}
18.9	16.9	64.2	3.7×10^{-1}	3.1×10^{-3}	6.0×10^{-2}	6	2.7×10^{-3}	2.9×10^{-1}
18.4	17.0	64.6	3.7×10^{-1}	3.1×10^{-3}	6.0×10^{-2}	6	2.7×10^{-3}	2.9×10^{-1}
17.9	17.1	65.0	3.7×10^{-1}	3.5×10^{-3}	6.1×10^{-2}	6	2.7×10^{-3}	3.7×10^{-1}
17.0	17.3	65.7	3.7×10^{-1}	3.8×10^{-3}	6.1×10^{-2}	6	2.7×10^{-3}	4.5×10^{-1}
16.1	17.5	66.4	3.6×10^{-1}	5.5×10^{-3}	5.8×10^{-2}	6	2.4×10^{-3}	8.9×10^{-1}
15.3	17.6	67.1	3.4×10^{-1}	5.5×10^{-3}	5.5×10^{-2}	5	2.0×10^{-3}	8.4×10^{-1}
14.0	17.9	68.1	3.4×10^{-1}	5.5×10^{-3}	5.5×10^{-2}	5	2.0×10^{-3}	8.4×10^{-1}
13.2	18.0	68.8	2.9×10^{-1}	4.7×10^{-3}	4.8×10^{-2}	5	1.3×10^{-3}	5.2×10^{-1}
12.0	18.2	69.8	2.7×10^{-1}	4.7×10^{-3}	4.4×10^{-2}	4	1.0×10^{-3}	4.8×10^{-1}
11.2	18.4	70.4	3.0×10^{-1}	5.2×10^{-3}	4.9×10^{-2}	5	1.4×10^{-3}	6.5×10^{-1}
10.0	18.6	71.4	2.6×10^{-1}	5.9×10^{-3}	4.3×10^{-2}	4	9.2×10^{-4}	7.4×10^{-1}

Таблица В.4 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 4 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
26.7	20.0	53.3	8.3×10^{-1}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-1}	13	2.7×10^{-2}	3.5×10^{-2}
22.7	21.1	56.2	1.0	3.1×10^{-3}	1.6×10^{-1}	16	4.7×10^{-2}	7.8×10^{-1}
21.1	21.5	57.4	8.6×10^{-1}	3.1×10^{-3}	1.4×10^{-1}	14	3.0×10^{-2}	6.7×10^{-1}
19.0	22.0	58.9	5.3×10^{-1}	2.3×10^{-3}	8.5×10^{-2}	8	6.9×10^{-3}	2.3×10^{-1}
17.3	22.5	60.2	4.9×10^{-1}	2.6×10^{-3}	8.0×10^{-2}	8	5.7×10^{-3}	2.7×10^{-1}
15.1	23.1	61.8	4.3×10^{-1}	2.9×10^{-3}	6.9×10^{-2}	7	3.7×10^{-3}	3.0×10^{-1}
12.7	23.7	63.6	3.3×10^{-1}	2.1×10^{-3}	5.3×10^{-2}	5	1.7×10^{-3}	1.2×10^{-1}
10.8	24.2	65.0	2.3×10^{-1}	1.9×10^{-3}	3.8×10^{-2}	4	5.9×10^{-4}	6.4×10^{-2}
8.8	24.7	66.4	2.0×10^{-1}	1.8×10^{-3}	3.2×10^{-2}	3	3.7×10^{-4}	4.9×10^{-2}
6.9	25.2	67.9	1.7×10^{-1}	1.7×10^{-3}	2.7×10^{-2}	3	2.3×10^{-4}	3.7×10^{-2}
5.2	25.7	69.2	1.6×10^{-1}	2.2×10^{-3}	2.6×10^{-2}	3	1.9×10^{-4}	6.1×10^{-2}
4.1	25.9	70.0	9.8×10^{-2}	1.7×10^{-3}	1.6×10^{-2}	2	4.5×10^{-5}	2.2×10^{-2}

Таблица В.5 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 6 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
51.5	8.2	40.1	2.3	1.5×10^{-3}	3.7×10^{-1}	36	2.5×10^{-1}	3.9×10^{-1}
47.3	8.9	43.8	1.8	1.4×10^{-3}	2.8×10^{-1}	28	1.1×10^{-1}	2.7×10^{-1}
44.8	9.4	45.9	1.9	1.9×10^{-3}	3.0×10^{-1}	29	1.3×10^{-1}	5.3×10^{-1}
43.1	9.6	47.3	1.6	1.9×10^{-3}	2.6×10^{-1}	25	8.3×10^{-2}	4.5×10^{-1}
40.0	10.1	49.9	1.4	2.0×10^{-3}	2.3×10^{-1}	22	5.7×10^{-2}	4.3×10^{-1}
37.1	10.6	52.3	8.7×10^{-1}	6.8×10^{-4}	1.4×10^{-1}	14	1.4×10^{-2}	3.2×10^{-2}
33.4	11.2	55.4	9.1×10^{-1}	9.7×10^{-4}	1.5×10^{-1}	14	1.6×10^{-2}	6.8×10^{-2}
30.2	11.8	58.1	9.0×10^{-1}	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-1}	14	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-1}
28.0	12.1	59.8	6.1×10^{-1}	1.3×10^{-3}	9.8×10^{-2}	10	4.6×10^{-3}	8.2×10^{-2}
23.4	12.9	63.8	4.9×10^{-1}	1.2×10^{-3}	8.0×10^{-2}	8	2.5×10^{-3}	5.9×10^{-2}
19.9	13.4	66.6	3.0×10^{-1}	1.2×10^{-3}	4.9×10^{-2}	5	5.7×10^{-4}	3.4×10^{-2}
18.1	13.7	68.2	2.0×10^{-1}	1.4×10^{-3}	3.3×10^{-2}	3	1.7×10^{-4}	3.1×10^{-2}
16.1	14.0	69.9	1.6×10^{-1}	1.0×10^{-3}	2.5×10^{-2}	2	7.9×10^{-5}	1.3×10^{-2}
13.8	14.4	71.9	1.3×10^{-1}	8.9×10^{-4}	2.2×10^{-2}	2	4.9×10^{-5}	8.4×10^{-3}
12.0	14.6	73.4	1.5×10^{-1}	1.1×10^{-3}	2.5×10^{-2}	2	7.7×10^{-5}	1.4×10^{-2}
10.1	14.9	75.0	1.8×10^{-1}	1.1×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	1.1×10^{-4}	1.6×10^{-2}
9.0	15.1	75.9	1.7×10^{-1}	1.1×10^{-3}	2.7×10^{-2}	3	1.0×10^{-4}	1.6×10^{-2}
7.9	15.2	76.8	1.8×10^{-1}	1.2×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	1.3×10^{-4}	2.0×10^{-2}
6.8	15.4	77.8	1.8×10^{-1}	1.2×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	1.2×10^{-4}	2.0×10^{-2}
5.7	15.6	78.7	1.3×10^{-1}	9.1×10^{-4}	2.1×10^{-2}	2	4.3×10^{-5}	8.5×10^{-3}
3.8	15.8	80.3	8.7×10^{-2}	7.9×10^{-4}	1.4×10^{-2}	1	1.4×10^{-5}	4.4×10^{-3}
2.4	16.0	81.5	7.1×10^{-2}	9.4×10^{-4}	1.2×10^{-2}	1	7.7×10^{-6}	5.1×10^{-3}

Таблица В.6 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 7 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
39.0	20.9	40.1	1.5	3.9×10^{-3}	2.4×10^{-1}	23	3.9×10^{-2}	1.0
36.7	21.6	41.7	1.5	3.3×10^{-3}	2.4×10^{-1}	24	4.3×10^{-2}	1.0
32.7	23.0	44.3	1.4	1.9×10^{-3}	2.3×10^{-1}	23	3.7×10^{-2}	4.0×10^{-1}
29.9	23.9	46.2	1.2	2.9×10^{-3}	1.9×10^{-1}	19	2.2×10^{-2}	8.0×10^{-1}
27.0	24.9	48.1	1.3	1.9×10^{-3}	2.1×10^{-1}	20	2.7×10^{-2}	3.9×10^{-1}
25.1	25.6	49.4	1.4	3.9×10^{-3}	2.2×10^{-1}	21	3.1×10^{-2}	1.0
23.1	26.2	50.7	1.1	3.8×10^{-3}	1.8×10^{-1}	18	1.7×10^{-2}	1.0
21.3	26.8	51.9	1.0	3.5×10^{-3}	1.6×10^{-1}	16	1.2×10^{-2}	9.6×10^{-1}
18.8	27.7	53.6	7.0×10^{-1}	3.1×10^{-3}	1.1×10^{-1}	11	4.2×10^{-3}	5.5×10^{-1}
14.9	28.9	56.1	4.7×10^{-1}	3.4×10^{-3}	7.6×10^{-2}	7	1.3×10^{-3}	4.4×10^{-1}
12.8	29.6	57.6	3.1×10^{-1}	5.2×10^{-3}	5.0×10^{-2}	5	3.6×10^{-4}	6.7×10^{-1}
11.8	29.9	58.2	2.1×10^{-1}	6.2×10^{-3}	3.5×10^{-2}	3	1.1×10^{-4}	6.6×10^{-1}

Таблица В.7 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 8 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
29.4	30.3	40.3	8.1×10^{-1}	1.8×10^{-3}	1.3×10^{-1}	13	1.7×10^{-1}	2.1×10^{-1}
27.4	31.1	41.5	8.1×10^{-1}	2.3×10^{-3}	1.3×10^{-1}	13	1.7×10^{-1}	3.3×10^{-1}
24.1	32.5	43.4	4.4×10^{-1}	2.6×10^{-3}	7.2×10^{-2}	7	2.8×10^{-2}	2.3×10^{-1}
21.9	33.4	44.7	3.4×10^{-1}	2.6×10^{-3}	5.5×10^{-2}	5	1.2×10^{-2}	1.8×10^{-1}
19.9	34.3	45.8	2.4×10^{-1}	2.7×10^{-3}	3.9×10^{-2}	4	4.5×10^{-3}	1.5×10^{-1}
18.0	35.1	46.9	1.8×10^{-1}	2.6×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	1.8×10^{-3}	1.0×10^{-1}
15.9	35.9	48.2	1.1×10^{-1}	2.3×10^{-3}	1.8×10^{-2}	2	4.5×10^{-4}	4.9×10^{-2}
15.0	36.3	48.7	9.8×10^{-2}	2.6×10^{-3}	1.6×10^{-2}	2	3.1×10^{-4}	5.6×10^{-2}
13.4	37.0	49.7	7.2×10^{-2}	2.3×10^{-3}	1.2×10^{-2}	1	1.2×10^{-4}	3.2×10^{-2}

Таблица В.8 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 9 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
18.0	41.0	41.0	1.3	5.3×10^{-3}	2.0×10^{-1}	20	5.5×10^{-2}	1.0
14.8	42.6	42.6	8.0×10^{-1}	4.6×10^{-3}	1.3×10^{-1}	13	1.4×10^{-2}	1.0
12.9	43.5	43.6	6.0×10^{-1}	4.4×10^{-3}	9.7×10^{-2}	9	5.8×10^{-3}	9.2×10^{-1}
8.9	45.4	45.6	3.9×10^{-1}	3.1×10^{-3}	6.3×10^{-2}	6	1.6×10^{-3}	3.1×10^{-1}
7.0	46.4	46.6	3.1×10^{-1}	3.5×10^{-3}	5.0×10^{-2}	5	7.8×10^{-4}	3.0×10^{-1}
5.0	47.3	47.7	2.5×10^{-1}	5.2×10^{-3}	4.1×10^{-2}	4	4.4×10^{-4}	5.7×10^{-1}
3.9	47.8	48.3	2.4×10^{-1}	5.9×10^{-3}	4.0×10^{-2}	4	4.1×10^{-4}	6.9×10^{-1}
3.0	48.3	48.7	1.7×10^{-1}	7.0×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	1.5×10^{-4}	7.1×10^{-1}
2.1	48.7	49.3	1.3×10^{-1}	7.0×10^{-3}	2.3×10^{-2}	2	6.6×10^{-5}	5.5×10^{-1}
1.3	49.0	49.7	7.4×10^{-2}	7.9×10^{-3}	1.3×10^{-2}	1	1.2×10^{-5}	4.2×10^{-1}

Таблица В.9 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 11 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
68.4	11.1	20.4	1.8	3.1×10^{-3}	2.9×10^{-1}	28	1.9×10^{-1}	1.0
65.0	12.3	22.7	1.6	2.5×10^{-3}	2.5×10^{-1}	25	1.3×10^{-1}	8.0×10^{-1}
62.2	13.3	24.5	1.4	2.5×10^{-3}	2.2×10^{-1}	21	8.4×10^{-2}	6.9×10^{-1}
58.2	14.6	27.2	1.3	2.4×10^{-3}	2.1×10^{-1}	21	7.8×10^{-2}	6.3×10^{-1}
53.9	16.1	30.0	1.3	2.6×10^{-3}	2.1×10^{-1}	20	7.3×10^{-2}	7.1×10^{-1}
50.3	17.3	32.4	1.2	2.6×10^{-3}	2.0×10^{-1}	19	6.4×10^{-2}	6.8×10^{-1}
48.2	18.0	33.8	1.1	2.0×10^{-3}	1.8×10^{-1}	18	4.8×10^{-2}	3.5×10^{-1}
46.0	18.8	35.2	1.1	2.0×10^{-3}	1.7×10^{-1}	17	4.1×10^{-2}	3.4×10^{-1}
43.7	19.6	36.7	1.0	2.0×10^{-3}	1.6×10^{-1}	16	3.6×10^{-2}	3.2×10^{-1}
41.4	20.4	38.2	9.9×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.6×10^{-1}	15	3.2×10^{-2}	3.3×10^{-1}
38.0	21.5	40.5	9.3×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.5×10^{-1}	15	2.7×10^{-2}	3.1×10^{-1}
36.4	22.0	41.5	9.3×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.5×10^{-1}	15	2.7×10^{-2}	3.1×10^{-1}
33.7	23.0	43.3	8.8×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.4×10^{-1}	14	2.3×10^{-2}	2.9×10^{-1}
31.2	23.8	45.0	7.1×10^{-1}	3.1×10^{-3}	1.1×10^{-1}	11	1.2×10^{-2}	5.4×10^{-1}
28.9	24.6	46.6	6.6×10^{-1}	3.1×10^{-3}	1.1×10^{-1}	10	9.7×10^{-3}	5.0×10^{-1}
24.2	26.1	49.7	6.5×10^{-1}	3.3×10^{-3}	1.0×10^{-1}	10	9.3×10^{-3}	5.8×10^{-1}
19.2	27.6	53.2	2.2×10^{-1}	1.1×10^{-2}	3.8×10^{-2}	4	3.9×10^{-4}	1.0
18.0	27.7	54.3	7.2×10^{-2}	1.2×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1	1.5×10^{-5}	9.7×10^{-1}
17.0	27.2	55.8	5.0×10^{-2}	1.4×10^{-2}	1.1×10^{-2}	1	5.7×10^{-6}	1.0
15.9	26.7	57.4	3.1×10^{-2}	9.5×10^{-3}	6.9×10^{-3}	0.6	1.4×10^{-6}	3.1×10^{-1}

Таблица В.10 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 12 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
51.7	28.2	20.0	2.5	$2.2 \times 10^{-3*}$	4.0×10^{-1}	39	3.6×10^{-1}	1.5×10^{-1}
50.1	29.2	20.7	3.1	5.7×10^{-3}	4.9×10^{-1}	48	7.0×10^{-1}	-
45.1	32.1	22.8	2.8	4.8×10^{-3}	4.5×10^{-1}	44	5.2×10^{-1}	-
41.7	34.1	24.2	2.9	5.5×10^{-3}	4.7×10^{-1}	46	5.9×10^{-1}	-
39.9	35.1	25.0	2.8	5.5×10^{-3}	4.5×10^{-1}	44	5.1×10^{-1}	-
38.1	36.2	25.7	2.7	5.5×10^{-3}	4.4×10^{-1}	43	4.8×10^{-1}	-
36.2	37.3	26.5	2.8	5.7×10^{-3}	4.4×10^{-1}	43	5.0×10^{-1}	-
32.6	39.4	28.0	2.1	5.2×10^{-3}	3.4×10^{-1}	33	2.3×10^{-1}	-
28.9	41.5	29.6	2.0	5.2×10^{-3}	3.2×10^{-1}	31	1.9×10^{-1}	-
27.1	42.6	30.3	1.6	6.2×10^{-3}	2.6×10^{-1}	25	1.0×10^{-1}	-
23.7	44.6	31.8	1.4	6.2×10^{-3}	2.3×10^{-1}	22	6.6×10^{-2}	-
22.1	45.5	32.4	1.4	7.4×10^{-3}	2.3×10^{-1}	23	7.2×10^{-2}	-
18.0	47.8	34.1	1.1	1.3×10^{-2}	1.7×10^{-1}	17	2.9×10^{-2}	-
15.8	49.1	35.1	8.6×10^{-1}	1.6×10^{-2}	1.4×10^{-1}	14	1.6×10^{-2}	-
14.1	50.0	35.8	5.6×10^{-1}	$6.8 \times 10^{-3*}$	9.1×10^{-2}	9	4.4×10^{-3}	8.5×10^{-2}
11.9	51.3	36.8	3.8×10^{-1}	2.7×10^{-2}	6.6×10^{-2}	6	1.4×10^{-3}	-
10.0	52.2	37.7	2.1×10^{-1}	$1.7 \times 10^{-2*}$	3.7×10^{-2}	4	2.0×10^{-4}	-
8.2	53.1	38.7	1.1×10^{-1}	$1.1 \times 10^{-2*}$	2.0×10^{-2}	2	5.0×10^{-5}	1.3×10^{-1}

Примечание – Парциальные давления пара YO, отмеченные символом «*», и активности Y₂O₃ получены с использованием индивидуального Y₂O₃ в качестве стандарта давления пара и активности компонента, испаряемого из сравнительной ячейки двойной эффузионной камеры.

Таблица В.11 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 13 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
46.2	33.6	20.2	9.6×10^{-1}	2.3×10^{-3}	1.6×10^{-1}	15	1.5×10^{-1}	4.2×10^{-1}
43.0	35.6	21.4	7.7×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}	12	7.5×10^{-2}	2.5×10^{-1}
38.8	38.3	23.0	1.1	2.8×10^{-3}	1.7×10^{-1}	17	2.0×10^{-1}	7.0×10^{-1}
36.2	39.9	23.9	7.4×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.2×10^{-1}	12	6.8×10^{-2}	2.5×10^{-1}
32.7	42.0	25.3	6.3×10^{-1}	1.5×10^{-3}	1.0×10^{-1}	10	4.2×10^{-2}	1.2×10^{-1}
30.4	43.5	26.1	7.0×10^{-1}	2.0×10^{-3}	1.1×10^{-1}	11	5.7×10^{-2}	2.4×10^{-1}
26.0	46.2	27.8	5.2×10^{-1}	1.7×10^{-3}	8.4×10^{-2}	8	2.3×10^{-2}	1.2×10^{-1}
21.9	48.7	29.4	4.9×10^{-1}	2.0×10^{-3}	7.9×10^{-2}	8	1.9×10^{-2}	1.6×10^{-1}
20.0	49.9	30.1	4.4×10^{-1}	2.7×10^{-3}	7.1×10^{-2}	7	1.4×10^{-2}	2.6×10^{-1}
18.2	51.1	30.8	3.7×10^{-1}	2.5×10^{-3}	5.9×10^{-2}	6	8.1×10^{-3}	1.8×10^{-1}
13.8	53.7	32.4	3.5×10^{-1}	3.1×10^{-3}	5.7×10^{-2}	6	7.1×10^{-3}	2.8×10^{-1}
11.3	55.3	33.4	2.3×10^{-1}	4.7×10^{-3}	3.8×10^{-2}	4	2.1×10^{-3}	4.2×10^{-1}
8.9	56.7	34.4	5.9×10^{-2}	5.7×10^{-3}	1.1×10^{-2}	1	3.7×10^{-5}	1.7×10^{-1}
7.0	57.6	35.4	2.9×10^{-2}	7.7×10^{-3}	6.1×10^{-3}	0.6	5.2×10^{-6}	1.8×10^{-1}
6.0	58.0	36.0	2.0×10^{-2}	7.5×10^{-3}	4.6×10^{-3}	0.4	1.8×10^{-6}	1.3×10^{-1}
5.3	58.1	36.5	1.6×10^{-2}	6.9×10^{-3}	4.0×10^{-3}	0.3	1.1×10^{-6}	9.5×10^{-2}

Таблица В.12 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 14 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
29.8	50.1	20.1	2.0	1.6×10^{-2}	3.1×10^{-1}	31	8.3×10^{-2}	6.3×10^{-1}
27.0	52.2	20.9	1.9	2.3×10^{-2}	3.1×10^{-1}	30	7.2×10^{-2}	1.0
22.9	55.0	22.0	1.9	2.3×10^{-2}	2.9×10^{-1}	29	6.9×10^{-2}	1.0
20.9	56.4	22.6	1.6	2.1×10^{-2}	2.6×10^{-1}	25	4.6×10^{-2}	1.0
16.0	60.0	24.0	1.3	2.4×10^{-2}	2.1×10^{-1}	21	2.5×10^{-2}	1.0
13.2	61.9	24.8	1.1	2.5×10^{-2}	1.8×10^{-1}	18	1.7×10^{-2}	1.0
10.0	64.2	25.8	3.6×10^{-1}	3.3×10^{-2}	6.4×10^{-2}	6	5.5×10^{-4}	1.0
7.9	65.6	26.4	2.0×10^{-1}	4.1×10^{-2}	4.0×10^{-2}	4	9.9×10^{-5}	1.0
6.1	66.9	27.0	1.4×10^{-1}	4.8×10^{-2}	3.2×10^{-2}	3	3.8×10^{-5}	0.9
5.0	67.6	27.4	1.2×10^{-1}	4.6×10^{-2}	2.8×10^{-2}	3	2.7×10^{-5}	5.3×10^{-1}
3.9	68.2	27.9	9.7×10^{-2}	5.5×10^{-2}	2.6×10^{-2}	2	1.4×10^{-5}	5.3×10^{-1}

Примечание – Парциальные давления пара YO и активности Y₂O₃ получены с использованием индивидуального Y₂O₃ в качестве стандарта давления пара и активности компонента, испаряемого из сравнительной ячейки сдвоенной эффузионной камеры.

Таблица В.13 – Парциальные давления пара LaO, YO и O (p_i) над образцом № 15 (согласно таблице 5) системы La₂O₃-Y₂O₃-HfO₂, скорости испарения образца (q/t), а также активности La₂O₃ и Y₂O₃ (a_i) в рассматриваемой системе при температуре 2337 К. Содержания компонентов (x_i) в конденсированной фазе образца в фиксированный момент испарения оценены методом полного изотермического испарения [149,151]

x_i , мол. %			p_i , Па			q/t , мкг/мин	a_i	
La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	LaO	YO	O		La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
9.1	70.7	20.2	5.8×10^{-1}	5.6×10^{-3}	9.5×10^{-2}	9	1.4×10^{-2}	1.0
8.1	71.4	20.4	3.7×10^{-1}	5.2×10^{-3}	6.1×10^{-2}	6	3.8×10^{-3}	8.3×10^{-1}
5.6	73.4	21.1	2.7×10^{-1}	4.3×10^{-3}	4.4×10^{-2}	4	1.4×10^{-3}	4.0×10^{-1}
4.6	74.1	21.3	2.3×10^{-1}	5.2×10^{-3}	3.9×10^{-2}	4	9.6×10^{-4}	5.1×10^{-1}
3.2	75.2	21.6	1.8×10^{-1}	4.6×10^{-3}	2.9×10^{-2}	3	4.2×10^{-4}	3.1×10^{-1}
2.2	75.9	21.9	1.1×10^{-1}	5.6×10^{-3}	1.8×10^{-2}	2	9.0×10^{-5}	2.8×10^{-1}
1.5	76.4	22.1	5.1×10^{-2}	5.7×10^{-3}	9.4×10^{-3}	0.9	1.1×10^{-5}	1.5×10^{-1}
1.0	76.7	22.3	2.4×10^{-2}	7.1×10^{-3}	5.2×10^{-3}	0.5	1.3×10^{-6}	1.3×10^{-1}
0.8	76.7	22.4	1.4×10^{-2}	7.4×10^{-3}	3.8×10^{-3}	0.3	3.5×10^{-7}	1.0×10^{-1}

Приложение Г
(справочное)

Результаты изучения образцов систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена

Таблица Г.1 – Интенсивности ионных токов LaO^+ и La^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 16-L и 17-L системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (I_i) и над индивидуальным La_2O_3 (I_i°), испарявшимися из различных ячеек сдвоенной эффузионной камеры. Серебро испарялось из обеих ячеек для оценки различий условий испарения изученных образцов и индивидуального La_2O_3 . Таблица воспроизведена из работы [158]

Интенсивности ионных токов в усл. ед.

Температура, К	I_i			I_i°		
	LaO^+	La^+	Ag^+	LaO^+	La^+	Ag^+
Образец № 16-L						
-*	-	-	72	-	-	72
-*	-	-	81	-	-	81
-*	-	-	81	-	-	81
Среднее значение $I_{\text{Ag}^+}/I_{\text{Ag}^+}^\circ = 1.000$						
2339	4.5	1.35	-	31	11	-
2348	6	1.8	-	31	11	-
2404	12	3.6	-	45	15	-
2401	11	3.3	-	39	13	-
2459	25	9	-	60	20	-
Образец № 17-L						
-*	-	-	111	-	-	150
-*	-	-	93	-	-	132
-*	-	-	90	-	-	114
-*	-	-	66	-	-	93
Среднее значение $I_{\text{Ag}^+}/I_{\text{Ag}^+}^\circ = 0.736$						
2343	4.5	0.9	-	25	6.3	-
2347	6	1.2	-	26	6.3	-
2387	15.5	3.3	-	48	11	-
2388	16	3.4	-	48	11	-
* Температуры, при которых наблюдалось испарение серебра, были вне пределов чувствительности оптического пирометра.						

Таблица Г.2 – Интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ в масс-спектрах пара над образцами №№ 21-S и 22-S системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ (I_i) и над индивидуальным Sm_2O_3 (I_i°), испарявшимися из различных ячеек двойной эффузионной камеры. Серебро испарялось из обеих ячеек для оценки различий условий испарения изученных образцов и индивидуального Sm_2O_3 . Таблица воспроизведена из работы [158]

Интенсивности ионных токов в усл. ед.

Температура, К	I_i			I_i°		
	SmO^+	Sm^+	Ag^+	SmO^+	Sm^+	Ag^+
Образец № 21-S						
-*	-	-	141	-	-	120
-*	-	-	147	-	-	117
-*	-	-	108	-	-	102
-*	-	-	99	-	-	90
-*	-	-	102	-	-	96
Среднее значение $I_{\text{Ag}^+}/I_{\text{Ag}^+}^\circ = 1.131$						
2373	4.2	3.6	-	14	7	-
2420	8.4	7.2	-	24	16	-
2415	9.6	10.5	-	25	17	-
2452	20	18	-	48	36	-
2445	17	19	-	39	30	-
Образец № 22-S						
-*	-	-	120	-	-	171
-*	-	-	120	-	-	170
-*	-	-	120	-	-	168
Среднее значение $I_{\text{Ag}^+}/I_{\text{Ag}^+}^\circ = 0.707$						
2398	3	2.4	-	14	10	-
2411	6	5.7	-	25	19	-
2449	11	11	-	41	32	-
2461	12	12	-	42	32	-
* Температуры, при которых наблюдалось испарение серебра, были вне пределов чувствительности оптического пирометра.						

Приложение Д
(справочное)

Результаты калибровки эффузионной камеры при испарении фторида кальция

Таблица Д.1 – Интенсивности ионного тока CaF^+ (I_{CaF^+}) в масс-спектре пара над фторидом кальция при полном испарении образца из вольфрамовой камеры Кнудсена

Время испарения, мин	Температура камеры, измеренная пирометром, К	I_{CaF^+} , усл.ед.	$p(\text{CaF}_2)$, Па	Время испарения, мин	Температура камеры, измеренная пирометром, К	I_{CaF^+} , усл.ед.	$p(\text{CaF}_2)$, Па
0		2.4		30		21	
1		3		35		21	
3		5		40		21	
5	1524	10		45		21	
6		15		50		21	
7		20		60		21	
8		33		60		42	
10	1600	36		65	1616	57	5.1
12		23		70		57	
15		20		75		57	
20	1572	21	1.9	80		57	
21		21		85		45	
24		21		86		30	
25		21		87		0	
Примечание – Масса образца составила 3.6×10^{-6} кг, коэффициент Клаузинга – 0.9, площадь эффузионного отверстия – 2.94×10^{-7} м ² .							

Подстановка экспериментально полученных значений $p(\text{CaF}_2)$ для времени испарения 20 мин и 65 мин в температурную зависимость парциальных давлений пара CaF_2 над фторидом кальция согласно данным [190] привела к следующим значениям температуры испарения образца, равным 1588 К и 1645 К, и, соответственно, температурным поправкам $\Delta T = 16$ К и 29 К. Средняя величина, которую добавляли ко всем значениям температуры нагрева эффузионной камеры при изучении термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, составила 23 К.

Таблица Д.2 – Интенсивности ионного тока CaF^+ (I_{CaF^+}) в масс-спектре пара над фторидом кальция при полном испарении образца из вольфрамовой камеры Кнудсена

Время испарения, мин	Температура камеры, измеренная пирометром, К	I_{CaF^+} , усл.ед.	$p(\text{CaF}_2)$, Па	Время испарения, мин	Температура камеры, измеренная пирометром, К	I_{CaF^+} , усл.ед.	$p(\text{CaF}_2)$, Па
0		18		120	1548	120	1.1
1		72		125		120	
2		160		125		300	
3	1516	200		130	1608	380	3.7
5		210		135		370	
10		180		140		340	
15		220		150		330	
20	1525	190		155		320	
25		180		160		310	
26		210		165		310	
30		200		170		300	
35		190		175		280	
40	1546	180	1.7	180		280	
48		130		185		280	
50	1551	130		195		290	
55		130		205		280	
60		120		210		290	
65		160		215		280	
75		150		220		270	
80		140		220		540	
90		140		221	1682	630	
95		130		225		630	
100		130		228		600	
110		130		240		0	
115		120					

Примечание – Масса образца составила 5.9×10^{-6} кг, коэффициент Клаузинга – 0.9, площадь эффузионного отверстия – 2.04×10^{-7} м².

Подстановка экспериментально полученных значений $p(\text{CaF}_2)$ для времени испарения 40 мин, 120 мин и 130 мин в температурную зависимость парциальных давлений пара CaF_2 над фторидом кальция согласно данным [190] привела к следующим значениям температуры испарения образца, равным 1584 К, 1563 К и 1627 К, и, соответственно, температурным поправкам $\Delta T = 38$ К, 15 К и 19 К. Средняя величина, которую добавляли ко всем значениям температуры нагрева эффузионной камеры при изучении термодинамических свойств системы $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, составила 24 К.

Приложение Е
(справочное)

Данные для расчёта избыточных энергий Гиббса в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ полиномиальными полуэмпирическими методами

Таблица Е.1 – Коэффициенты полиномов Редлиха-Кистера (B_{ij} , C_{ij} и D_{ij} , уравнение (46)) и Вильсона (A_{ij} и A_{ji} , уравнение (47)) для описания концентрационных зависимостей избыточной энергии Гиббса в бинарных системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$, $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$ при температуре 2373 К [158]

Система	Коэффициенты уравнения Редлиха-Кистера			Коэффициенты уравнения Вильсона	
	B_{ij}	C_{ij}	D_{ij}	A_{ij}^*	A_{ji}^*
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3^{**}$	-1.395±0.005	-0.469±0.017	0.004±0.005	3.445	0.791
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	-9.48±0.12	-9.43±0.23	-4.61±0.42	83.700	1.572
$\text{La}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	-9.29±0.12	-0.70±0.28	-1.84±0.37	32.132	10.163
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	-4.44±0.05	1.52±0.21	-	3.791	10.325
$\text{Y}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	-4.77±0.07	1.84±0.18	-	3.758	12.714
$\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2$	0	-	-	1.000	1.000
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$	-7.41±0.11	1.63±0.27	-	7.167	13.909
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	-5.81±0.17	-1.17±0.24	-	11.509	5.199
$\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2$	-7.08±0.13	-2.32±0.29	-	17.203	4.720

* Индексы i и j соответствуют первому и второму оксиду в обозначении системы в первом столбце.

** Для системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ использовано уравнение Редлиха-Кистера с большим количеством коэффициентов: $E_{ij} = -0.08 \pm 0.04$ и $F_{ij} = -1.468 \pm 0.089$.