

Обзорная статья
УДК 544.02:544-971
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Валентина Леонидовна Столярова¹, Виктор Алексеевич Ворожцов²,
Тамара Викторовна Соколова³**

¹Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

^{1, 2, 3}Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

¹v.stolyarova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

²st011089@student.spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

³tv_sokolova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2391-8968>

Аннотация

В обзоре систематизированы результаты исследований, выполненных в последние годы, методом высокотемпературной масс-спектрометрии при изучении термодинамических свойств и процессов испарения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов до температур 3000 К. Проиллюстрированы достоинства полуэмпирических и статистико-термодинамических подходов для прогнозирования термодинамических свойств многокомпонентных систем на основе рассматриваемых оксидов.

Ключевые слова:

керамика, оксиды гафния и редкоземельных элементов, испарение, термодинамика, высокотемпературная масс-спектрометрия

Благодарности:

статья выполнена при поддержке федерального бюджета по теме государственного задания Института химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук № 0008-2022-0009, № госрегистрации 1021050501073-7-1.4.3.

Для цитирования:

Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Соколова Т. В. Высокотемпературные термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 1. С. 27–35. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

Original article

HIGH TEMPERATURE THERMODYNAMIC PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON HAFNIUM AND RARE EARTH OXIDES

Valentina L. Stolyarova¹, Viktor A. Vorozhtcov², Tamara V. Sokolova³

¹Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

^{1, 2, 3}I. V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences,
Saint Petersburg, Russia

¹v.stolyarova@spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7798-4405>

²st011089@student.spbu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-6931-1865>

³tv_sokolova@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0003-2391-8968>

Abstract

In the review results of thermodynamic properties and vaporization processes of ceramics based on hafnium and rare earth oxides studied during recent years using high temperature mass spectrometry up to the temperature 3000 K were classified. Advantages of semi-empirical and statistical thermodynamic approaches for the prediction of thermodynamic properties of multicomponent systems based on oxides considered were illustrated.

Keywords:

ceramics, hafnium and rare earth oxides, vaporization, thermodynamics, high temperature mass spectrometry

Acknowledgments:

the article was made with the support of the federal budget on the topic of the state assignment for Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences No 0008-2022-0009, state registration No 1021050501073-7-1.4.3.

For citation:

Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Sokolova T. V. High temperature thermodynamic properties of ceramics based on hafnium and rare earth oxides // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 1. P. 27–35. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.1.005

Посвящается 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета

Введение

Настоящий обзор, как и выполненные ранее [1–3], продолжает систематическое рассмотрение последних экспериментальных данных о термодинамических свойствах и процессах испарения керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, которые изучены методом высокотемпературной масс-спектрометрии до температур 3000 К. Несмотря на то что актуальность данных исследований обсуждалась неоднократно, необходимо отметить, что она продиктована широким спектром применения материалов на основе рассматриваемых оксидов в самых разнообразных областях, таких как металлургия, производство стекла и стеклокерамики, а также разработка защитных огнеупоров и катализ. Исключительной особенностью редкоземельных металлов являются специфические спектры излучения ионов, состоящие из узких полос в характерных спектральных участках, что позволяет разрабатывать на их основе люминофоры с заданными спектрами излучения. Особенно следует подчеркнуть потенциальные возможности использования редкоземельных оксидов в атомной промышленности и высокотемпературных технологиях [4, 5]. Благодаря высокой способности самария, европия и в особенности гадолиния к поглощению нейтронов, эти металлы и их оксиды весьма перспективны для разработки регулирующих стержней ядерных реакторов, а также для захоронения ядерных отходов, например, в сочетании с оксидом гафния, также обладающим высоким коэффициентом поглощения нейтронов, или с оксидом циркония.

Целью данной работы являлось обобщение результатов, полученных в последние годы о высокотемпературном термодинамическом описании керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов, представляющей значительный интерес для дальнейшего развития получения и прогнозирования материалов с заданными физико-химическими свойствами, в частности, для авиационной и космической техники.

Результаты

Исследование бинарных систем Gd_2O_3 - ZrO_2 и Gd_2O_3 - HfO_2

Повышение эксплуатационных характеристик жаропрочных материалов остается актуальным, поэтому одним из важных направлений исследований является дальнейшее развитие огнеупорной керамики. Перспективным материалом является гадолинийсодержащая керамика, использование которой возможно также для решения проблемы захоронения радиоактивных отходов.

Термодинамические свойства и процессы парообразования систем Gd_2O_3 - HfO_2 и Gd_2O_3 - ZrO_2 исследованы методом высокотемпературной эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена (KEMS) [6].

Для масс-спектрометрического исследования паровой фазы над этими системами были приготовлены один образец в системе Gd_2O_3 - HfO_2 и два образца в системах Gd_2O_3 - ZrO_2 . Для синтеза этих образцов были взяты чистые оксиды гадолиния, циркония и гафния; чистоту реагентов и фазовый состав синтезированных образцов определяли рентгенофлуоресцентным и дифракционным методами.

Получены данные о составе и парциальных давлениях паров над образцами, синтезированными спеканием чистых оксидов. Пары GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и атомарного кислорода O идентифицированы при температуре 2600 К. Определены активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в исследуемых бинарных системах. Показано, что в обеих рассматриваемых системах наблюдались значительные отрицательные отклонения от идеального поведения. На рисунках 1–4 представлены результаты изучения термодинамических свойств бинарных систем на основе указанных оксидов.

Концентрационные зависимости активностей Gd_2O_3 и ZrO_2 в системе Gd_2O_3 - ZrO_2 при температуре 2600 К, полученные впервые в настоящей работе, представлены на рис. 1. В расчетах использовали уравнения Редлиха — Кистера (1, 2):

$$\ln \frac{a_{Gd_2O_3}}{x_{Gd_2O_3}} = x_{ZrO_2}^2 [B + C(4x_{Gd_2O_3} - 1) + D(x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})(5x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})], \quad (1)$$

где x_i — молярная доля компонента i ; B , C , и D — подгоночные коэффициенты.

$$a_{ZrO_2} = x_{ZrO_2} \exp(x_{Gd_2O_3}^2 [B + C(4x_{Gd_2O_3} - 3) + D(x_{Gd_2O_3} - x_{ZrO_2})(x_{Gd_2O_3} - 5x_{ZrO_2})]), \quad (2)$$

где B , C , и D — те же подгоночные коэффициенты, что и в уравнении (1), удовлетворяющие уравнению Гиббса — Дюгема.

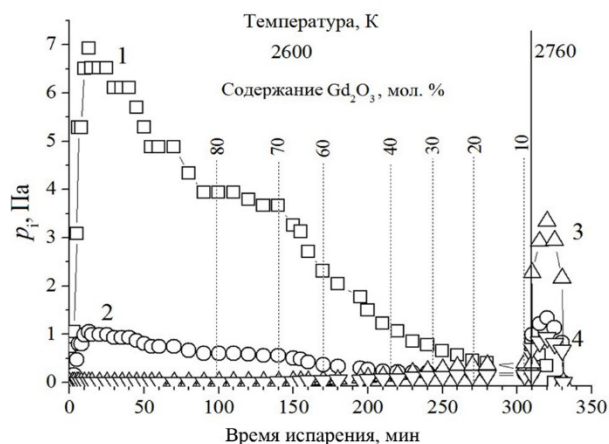


Рис. 1. Парциальные давления паров над системой $Gd_2O_3-ZrO_2$ в зависимости от времени полного испарения при температуре 2600 К:
1 — GdO ($\square$); 2 — O ($\circ$);
3 — ZrO ($\triangle$); 4 — ZrO_2 ($\blacktriangledown$) [6]

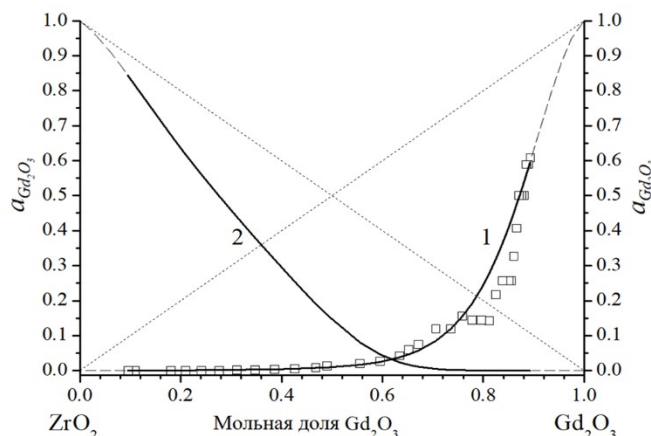


Рис. 2. Активности оксидов гадолиния и оксидов циркония в системе $Gd_2O_3-ZrO_2$ при температуре 2600 К:
1 — Gd_2O_3 ($\square$); 2 — ZrO_2 . Сплошные линии соответствуют уравнениям Редлиха — Кистера (1) и (2) соответственно. Пунктирные линии соответствуют идеальному поведению системы [6]

Парциальные давления паров GdO , HfO и O в зависимости от времени полного испарения (рис. 3) и активности Gd_2O_3 в конденсированной фазе (рис. 4) были получены с использованием подхода, аналогичного описанному выше в случае системы $Gd_2O_3-ZrO_2$.

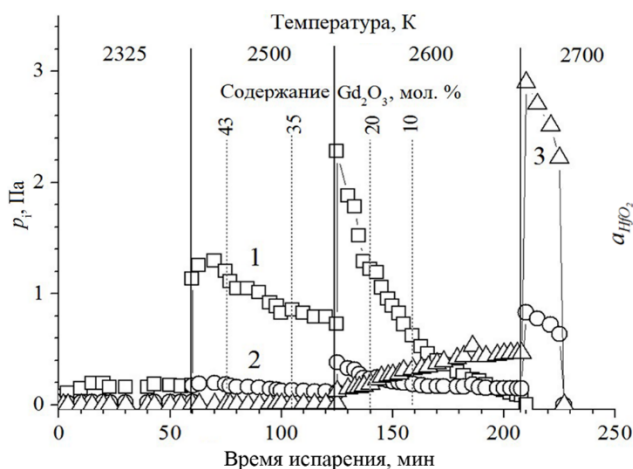


Рис. 3. Парциальные давления пара над системой $Gd_2O_3-HfO_2$ в зависимости от времени полного испарения при температурах 2500, 2600 и 2700 К:
1 — GdO ($\square$); 2 — O ($\circ$); 3 — HfO ($\triangle$) [6]

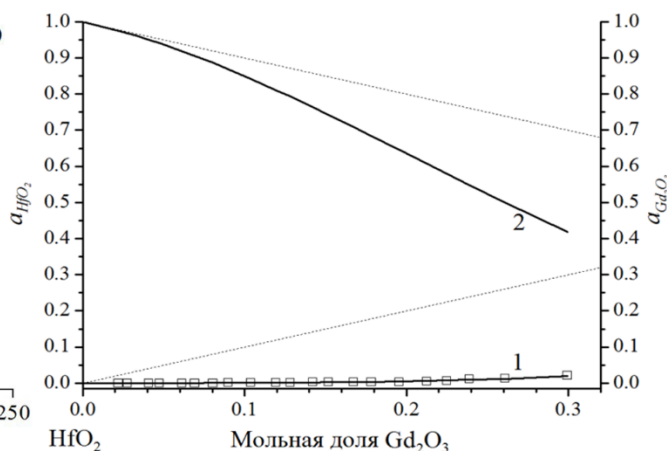


Рис. 4. Активности оксидов гадолиния и оксидов гафния в системе $Gd_2O_3-HfO_2$ при температуре 2600 К:
1 — Gd_2O_3 ($\square$); 2 — HfO_2 . Сплошные линии соответствуют уравнениям Редлиха — Кистера (3) и (4) соответственно. Пунктирные линии соответствуют идеальному поведению системы [6]

Концентрационные зависимости активностей Gd_2O_3 и HfO_2 в системе $Gd_2O_3-HfO_2$, полученные по формулам (3) и (4), представлены на рис. 4.

$$a_{Gd_2O_3} = x_{Gd_2O_3} \exp(-5.76x_{HfO_2}^2), \quad (3)$$

$$a_{HfO_2} = x_{HfO_2} \exp(-5.76x_{Gd_2O_3}^2). \quad (4)$$

Таким образом, методом высокотемпературной эффузионной масс-спектрометрии Кнудсена исследованы состав паров и парциальные давления паров над образцами в системах Gd_2O_3 - ZrO_2 и Gd_2O_3 - HfO_2 . Пары GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и O идентифицированы при температуре 2600 К. Определены активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в исследуемых бинарных системах, причем наблюдались значительные отрицательные отклонения от идеального поведения.

Полученные термодинамические данные рассматривались также с использованием результатов моделирования активностей компонентов на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОПТАР). Оптимизация термодинамических свойств, найденных в бинарных системах Gd_2O_3 - ZrO_2 и Gd_2O_3 - HfO_2 , продемонстрировала справедливость параметров, полученных ранее в расчетах для систем, содержащих Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 . Показано также разумное согласие оптимизированных и экспериментальных термодинамических данных в рассматриваемых бинарных системах. Проиллюстрирована корреляция концентрационных зависимостей относительного числа связей разного типа при учете второй координационной сферы и избыточных энергий Гиббса в исследованных системах. Таким образом, найденные в настоящей работе надежные подгоночные параметры для описания термодинамического поведения систем Gd_2O_3 - ZrO_2 и Gd_2O_3 - HfO_2 в рамках модели ОПТАР могут быть использованы для дальнейшего моделирования термодинамических свойств и фазовых диаграмм многокомпонентных систем, содержащих Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 , с использованием подхода CALPHAD.

Исследование трехкомпонентных систем Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2

Перспективным направлением разработки материалов для использования в качестве высокоэффективных теплозащитных покрытий является исследование трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов. В настоящей работе были исследованы системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [7–9].

Керамика на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 может найти применение для предотвращения деградации различных материалов, подвергающихся воздействию неблагоприятных условий, незаменимых во многих областях промышленности и транспорта, в том числе в атомной энергетике для создания регулирующих стержней в водоохлаждаемых реакторах и для захоронения радиоактивных отходов.

Однако при высоких температурах синтеза и применения этих материалов могут происходить нежелательные фазовые переходы, в том числе селективное испарение летучих компонентов. Это может привести к ухудшению механических свойств огнеупорной керамики, например, из-за изменения химического состава, трещины и деформации материала. Поэтому необходимо иметь достоверную информацию о температурах, начиная с которых начинается испарение компонентов из материала, и о фазовых превращениях при высоких температурах. Помимо непосредственного исследования фазовых равновесий в рассматриваемых системах, их можно рассчитать на основе значений термодинамических свойств компонентов этих систем в рамках подхода CALPHAD. Эта возможность особенно важна для высокотемпературного изучения многокомпонентных систем, в которых экспериментальные исследования фазовых равновесий при высоких температурах значительно затруднены.

Основной целью проведенного исследования [7] являлось изучение термодинамических свойств системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 методом высокотемпературной масс-спектрометрии и сравнение полученных результатов с данными, рассчитанными полуэмпирическими методами. Были рассмотрены семнадцать образцов, что позволило изучить широкий диапазон концентраций и диапазон температур, составляющий 2331–2530 К.

В задачи исследования входило: 1) характеристика химического и фазового составов синтезированных образцов; 2) исследование процессов парообразования и термодинамических свойств при высоких температурах методом высокотемпературной масс-спектрометрии; 3) расчет значений избыточной энергии Гиббса в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 различными полуэмпирическими методами; 4) оптимизация значений термодинамических свойств в системе Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 на основе ОПТАР.

Показано, что при температурах менее 2500 К основными парами над керамикой на основе системы Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 являются SmO , Sm и O , соответствующие составу паров над чистым Sm_2O_3 .

Определены парциальные давления паров SmO , Sm и O над образцами и активности Sm_2O_3 в интервале температур 2319–2530 К. Это позволило определить значения избыточной энергии Гиббса. Для сравнения: избыточные энергии Гиббса в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ также были рассчитаны полуэмпирическими методами Колера, Тула, Редлиха — Кистера и Уилсона и оптимизированы с помощью статистической термодинамической обобщенной решеточной теории связанных растворов.

Совпадение экспериментальных данных, полученных разными методами, показало отклонения значений избыточной энергии Гиббса (ΔG^E) в пределах 1,0 кДж/моль, или 6 %. ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$, рассчитанная полуэмпирическими методами Колера, Тула, Редлиха — Кистера и Вильсона по данным в соответствующих бинарных системах при температуре 2423 К, оказалась ниже экспериментальных результатов, что указывает на невозможность рассчитать этими полуэмпирическими методами значения ΔG^E в исследуемой системе с относительным отклонением менее 20 % при мольной доле Sm_2O_3 более чем 0,27. Показано, что методы Тула и Вильсона можно использовать только для оценки значений ΔG^E в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при температуре 2423 К при мольной доле Sm_2O_3 ниже и выше 0,32 при средних отклонениях 1,6 кДж/моль (10 %) и 8,3 кДж/моль (42 %) соответственно. Экспериментальные данные по активности Sm_2O_3 также были оптимизированы с использованием обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для получения взаимосогласованного описания термодинамических свойств в системе $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ при высоких температурах и для выявления причин отрицательных отклонений от идеальности.

В продолжение изучения потенциальных возможностей разработки высокоэффективных теплозащитных покрытий на основе трехкомпонентных керамических материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов, проведено исследование влияния компонентов на изменение теплофизических свойств керамики на основе системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ [8, 9]. Материалы с использованием этой системы перспективны для широкого круга высокотемпературных технологических применений, например, для получения термобарьерных покрытий в авиационной и космической промышленности, перспективных материалов в атомной энергетике.

Следует отметить, что теплозащитные покрытия используются в энергетической промышленности как наиболее эффективное средство защиты рабочих газотурбинных двигателей от воздействия высокотемпературных продуктов сгорания топлива, позволяющее предотвратить прямое действие газовых потоков на поверхность охлаждаемых рабочих лопаток.

По итогам проведенного исследования [8] можно заключить, что оксиды гадолиния и гафния стабилизируют термический коэффициент линейного расширения образцов керамики в изученной трехкомпонентной системе $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. При равном содержании оксидов гадолиния и гафния (от 10 до 15 мол. %) и содержании оксида циркония не менее 70 мол. % термический коэффициент линейного расширения керамических материалов системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$ может достигать $\alpha_L = 10,5 \cdot 10^{-6}$ при колебании значений на уровне $\Delta\alpha_L = 3,0 \cdot 10^{-6}$ и приемлемых значениях коэффициента теплопроводности, равных 0,98–1,35 Вт/(м·К).

Совокупная оценка колебаний термического коэффициента теплопроводности позволяет рекомендовать для дальнейшего изучения образцы, содержащие в мол. %: 10 % Gd_2O_3 — 80 % ZrO_2 — 10 % HfO_2 , 15 % Gd_2O_3 — 70 % ZrO_2 — 15 % HfO_2 , и 15 % Gd_2O_3 — 15 % ZrO_2 — 70 % HfO_2 .

Экспериментальные исследования керамики на основе этой системы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена дают такую ценную информацию, как состав паров над образцами, и позволяют вывести термодинамические функции [9]. В ходе исследования были синтезированы и проанализированы рентгенофлуоресцентным и дифракционным методами образцы керамики системы $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-HfO}_2$. Процессы испарения и парциальные давления паров над образцами были получены высокотемпературным масс-спектрометрическим методом с использованием метода сравнения ионных токов. Полученные термодинамические функции исследуемой системы были оптимизированы в рамках подхода ОПТАР.

В результате выполненного исследования при температуре 2600 К над образцами были обнаружены молекулярные формы пара GdO , ZrO , ZrO_2 , HfO и O , но только для молекулярных форм пара GdO и ZrO были получены экспериментальные данные по соответствующим парциальным давлениям. Для всех керамических образцов в рассматриваемой системе были найдены значения активности Gd_2O_3 . На этой экспериментальной основе было выполнено моделирование термодинамических свойств

исследуемой системы в рамках подхода ОПТАР. Это позволило оценить активности Gd_2O_3 , ZrO_2 и HfO_2 в рассматриваемой системе и аппроксимировать зависимости избыточной энергии Гиббса от состава.

Проведенное исследование позволяет сделать следующие выводы. Система Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 при температуре 2600 К характеризуется отрицательными отклонениями термодинамических свойств от идеального поведения. Согласованность полученных результатов моделирования свидетельствует о корректности полученных энергетических параметров модели решетки, найденных ранее при расчетах гафнийсодержащих оксидных систем, что может быть использовано при дальнейшем моделировании многокомпонентных систем, содержащих оксиды гафния и редкоземельных элементов.

Исследование четырехкомпонентных систем на основе HfO_2

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые проведено комплексное исследование четырехкомпонентных систем La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 [10]. Изучены состав пара над образцами керамики на основе этих систем, скорости испарения образцов, а также термодинамические свойства компонентов при температуре 2330 К. Полученные значения активностей оксидов лантаноидов свидетельствовали об отрицательных отклонениях от идеальности в рассматриваемых системах. Найденные экспериментально величины активностей оксидов лантаноидов сопоставлены с результатами расчёта полученных значений по данным для соответствующих бинарных систем полуэмпирическими методами Колера, Редлиха — Кистера и Вильсона, а также на основе обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов. Установлено, что среди рассмотренных полуэмпирических методов наилучшее соответствие с экспериментальными данными наблюдается при расчёте термодинамических свойств многокомпонентных систем методом Вильсона.

Полученная информация о составе газовой фазы, парциальных давлениях молекулярных форм пара над изученными образцами и скоростях испарения образцов при температуре 2330 К чрезвычайно необходима для дальнейшей разработки технологии синтеза и прогнозирования условий эксплуатации высокотемпературной керамики на основе изученных систем. Эти данные, несомненно, будут востребованы в дальнейшем для разработки материалов высшей огнеупорности.

Необходимо подчеркнуть, что полученная в настоящей работе информация о сопоставлении результатов расчёта активностей оксидов лантаноидов в системах La_2O_3 - Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и La_2O_3 - Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 по данным о соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха — Кистера и Вильсона, а также на основе подхода ОПТАР с экспериментальными величинами может представлять интерес при дальнейшей разработке национальной базы термодинамических данных и моделей, предназначенной для оптимизации термодинамических свойств и расчета фазовых равновесий в многокомпонентных системах на основе оксидов гафния, циркония и редкоземельных элементов.

На основании изложенного выше выполнен анализ современного состояния научных данных о термодинамических свойствах и процессах испарения систем на основе HfO_2 [8]. Рассмотрены некоторые итоги изучения оксидных систем, содержащих РЗЭ, при температурах до 3000 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии, включая процессы испарения и термодинамические свойства, а также проведено обсуждение использования возможностей моделирования в рамках полуэмпирических подходов и статистико-термодинамической теории Баркера.

Возможности и перспективы разработки новых оксидных материалов высшей огнеупорности определяются в значительной степени наличием и достоверностью термодинамической информации о многокомпонентных оксидных системах. Получение термодинамических данных при высоких температурах представляет собой первый этап для разработки новых материалов, в частности, для оценки стабильности физико-химических свойств оксидных систем в экстремальных условиях. Для эффективного использования термодинамической информации в расчётах необходимо привлечение модельных методов экстраполяции, интерполяции и согласования различных экспериментальных данных, полученных для исследуемой системы. Для этой цели наиболее часто применяется подход CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams), являющийся основой проекта THERMOCALC.

Возможности метода высокотемпературной масс-спектрометрии для получения данных о термодинамических свойствах оксидных систем при высоких температурах позволяют в сочетании с данными о фазовых равновесиях получать корректное термодинамическое описание исследуемых

систем. Сочетание масс-спектрометрического анализа состава пара с испарением образцов из эффузионной камеры Кнудсена позволяет идентифицировать состав газовой фазы и определять парциальные давления найденных молекулярных форм пара. Полученная информация даёт возможность, во-первых, проанализировать относительную летучесть компонентов исследуемой системы, а во-вторых, определить потери массы материала в процессе эксплуатации. Температурные и концентрационные зависимости парциальных давлений пара и потерь массы имеют первостепенное технологическое значение как для синтеза керамики высшей огнеупорности, включая методами осаждения из газовой фазы, так и для эксплуатации высокотемпературных материалов в экстремальных условиях.

В последние годы были изучены состав пара, температурные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара и термодинамические свойства парообразования следующих индивидуальных оксидов РЗЭ: Y_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 . В частности, необходимо отметить результаты исследования высокотемпературного поведения Sm_2O_3 , поскольку ранее в литературе отсутствовали данные о составе и парциальных давлениях пара над Sm_2O_3 в широком температурном интервале.

При сопоставлении величин избыточных энергий Гиббса при температуре 2373 К в системах на основе оксидов гафния и РЗЭ: La_2O_3 - HfO_2 , Nd_2O_3 - HfO_2 , Sm_2O_3 - HfO_2 , Gd_2O_3 - HfO_2 — а также в системах на основе оксида иттрия: La_2O_3 - Y_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 , Sm_2O_3 - Y_2O_3 , Gd_2O_3 - Y_2O_3 — сделан вывод о наличии корреляции между электронным строением и оксида лантаноида и степенью отрицательного отклонения от идеального поведения.

Отметим, что впервые была получена информация о процессах испарения и термодинамических свойствах в трёхкомпонентных системах на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов (La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , Gd_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при высоких температурах. Следует подчеркнуть, что в указанных системах были также впервые получены парциальные давления молекулярных форм пара, скорости испарения образцов, активности компонентов и избыточные энергии Гиббса. В системах La_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Y_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 были оценены концентрационные изменения в образцах вследствие избирательного испарения компонентов при температурах 2337 и 2660 К соответственно. Аналогично были сопоставлены скорости испарения и изменения содержаний компонентов в образцах при изотермической выдержке в системах Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 , Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 и Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 . Показано, что при температуре 2373 К скорости испарения образцов в системах Sm_2O_3 - Y_2O_3 - HfO_2 и Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 соответствуют друг другу, а наименее летучей системой является Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 , что согласуется с меньшей летучестью Gd_2O_3 по сравнению с Sm_2O_3 .

Среди модельных подходов, применяемых для расчёта термодинамических свойств многокомпонентных систем, следует выделить группу полуэмпирических методов и группу статистико-термодинамических моделей.

Существенным ограничением полуэмпирических методов является отсутствие возможности получить информацию о структуре растворов, для которых проводится расчёт термодинамических свойств, а также невозможность учёта температурной зависимости термодинамических свойств, если они отсутствуют для соответствующих бинарных систем. Статистико-термодинамические подходы, напротив, позволяют не только моделировать термодинамические свойства, но и выявлять связь между физико-химическими характеристиками и структурой. Среди многообразия статистико-термодинамических подходов в наибольшей степени изучена возможность применения теории Баркера (обобщённой решёточной теории ассоциированных растворов) для расчёта термодинамических свойств трёхкомпонентных систем, содержащих оксиды РЗЭ. Следует отметить, что в рамках теории Баркера возможно как проводить оптимизацию термодинамического описания на основе имеющихся экспериментальных данных, так и выполнять расчёт термодинамических величин в твёрдых растворах многокомпонентных систем по соответствующим данным для бинарных систем.

Таким образом, показан несомненный потенциал метода высокотемпературной масс-спектрометрии как уникального метода изучения физико-химических свойств труднолетучих веществ при высоких температурах. Очевидно, что для обработки и дальнейшего использования значительного массива

получаемых указанным методом экспериментальных данных необходимо применение широкого спектра различных модельных подходов, которые позволят выполнять расчёты термодинамических свойств в многокомпонентных системах по данным о соответствующих бинарных, а также получать наборы взаимно согласованных термодинамических величин для исследуемых систем.

Выводы

Анализ современного состояния научного знания показывает необходимость дальнейшего исследования высокотемпературного поведения систем, содержащих редкоземельные элементы, как экспериментальными методами высокотемпературной химии, так и в рамках модельных подходов с целью создания национальной базы данных термодинамических свойств и моделей для прогнозирования физико-химических свойств в оксидных системах и материалах.

Список источников

1. Столярова В. Л. Керамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика // Труды Кольского научного центра. 2015. Т. 5. Специальный выпуск. С. 47–50.
2. Столярова В. Л., Ворожцов В. А., Лопатин С. И. Особенности термодинамического описания систем на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах // Труды Кольского научного центра. Химия и материаловедение. 2018. Т. 9, № 2. С. 104–107. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109
3. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2022. V. 56, N 4. P. 600–608. DOI: 10.1134/S0040579522040170
4. Байбурун Г. Г., Тимофеева Л. Ф. Способ получения изделий из композиционного материала на основе диоксида гафния. Патент РФ 2176281 от 27.11.2001.
5. Алешин Д. К. Технология получения гафнийсодержащих оксидных систем для поглощающих стержней управления и защиты: автореф. дис. / ФГАОУ ВПО УрФУ. Екатеринбург. 2011. 16 с.
6. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd_2O_3 - ZrO_2 and Gd_2O_3 - HfO_2 systems studied by KEMS // J. Alloys Compd. 2022. V. 908. P. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575
7. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. V. 36, N 7. P. e9238. DOI: 10.1002/rcm.9238
8. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 ceramics as promising thermal barrier coatings // Russ. J. Inorg. Chem. 2022. V. 67, N 5. P. 732–739. DOI: 10.1134/S0036023622050060 = Доронин О. Н., Артеменко Н. И., Стехов П. А., Мараховский П. С., Столярова В. Л., Ворожцов В. А. Исследование физико-химических свойств керамики на основе системы Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 для разработки перспективных теплозащитных покрытий // Журнал неорганической химии. 2022. V. 67, N 5. P. 653–660. DOI: 10.31857/S0044457X22050063
9. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system at high temperatures // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. V. 36, N 13. P. e9306. DOI: 10.1002/rcm.9306
10. Ворожцов В. А., Столярова В. Л., Кириллова С. А., Лопатин С. И., Шилов А. Л. Высокотемпературное масс-спектрометрическое исследование и моделирование термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксида гафния // Известия Академии наук. Сер. химическая. 2023. Т. 72, N 1. С. 148–157. ISSN 1026-3500/

References

1. Stolyarova V. L. Kерамика на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов: испарение и термодинамика [Ceramics Based on Hafnium and Rare Earth Oxides: Evaporation and Thermodynamics]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Transactions of the Kola Science Center], 2015, vol. 5, Special issue, pp. 47–50. (In Russ.).
2. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I. Osobennosti termodinamicheskogo opisaniya sistem na osnove oksidov gafniya i redkozemel'nyh elementov pri vysokih temperaturah [Features of the thermodynamic description of systems based on oxides of hafnium and rare earth elements at high temperatures]. *Trudy Kol'skogo nauchnogo centra* [Transactions of the Kola Science Center], 2018, vol. 9, no. 2, pp. 104–107. DOI: 10.25702/KSC.2307-5252.2018.9.1.104-109 (In Russ.).
3. Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. High temperature behavior of oxide systems containing rare earth elements. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*, 2022, vol. 56, no. 4, pp. 600–608. DOI: 10.1134/S0040579522040170

4. Baiburin G. G., Timofeeva L. F. *Sposob polucheniya izdelij iz kompozicionnogo materiala na osnove dioksida gafniya* [A method for producing products from a composite material based on hafnium dioxide]. Patent Rossijskoj Federacii [Patent of the Russian Federation] 2176281 dated 27.11.2001. (In Russ.).
5. Aleshin D. K. *Tekhnologiya polucheniya gafnijsoderzhashchih oksidnyh sistem dlya pogloshchayushchih sterzhnej upravleniya i zashchity* [Technology for obtaining hafnium-containing oxide systems for absorbing control and protection rods]. Avtoreferat kandidatskoj dissertacii [Candidate's abstract. diss.]. FGAOU VPO UrFU. Ekaterinburg, 2011, 16 p. (In Russ.).
6. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Vorozhtcov V. A. Thermodynamics and vaporization of ceramics based on the Gd_2O_3 - ZrO_2 and Gd_2O_3 - HfO_2 systems studied by KEMS. *J. Alloys Compd.*, 2022, vol. 908, p. 164575. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.164575
7. Kablov E. N., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Lopatin S. I., Shugurov S. M., Shilov A. L., Karachevtsev F. N. High temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties in the Sm_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, no 7, p. e9238. DOI: 10.1002/rcm.9238
8. Doronin O. N., Artemenko N. I., Stekhov P. A., Marakhovskiy P. S., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A. Physicochemical properties of Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 ceramics as promising thermal barrier coatings. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2022, vol. 67, no 5, pp. 732–739. DOI: 10.1134/S0036023622050060
9. Kablov E. N., Shilov A. L., Stolyarova V. L., Vorozhtcov V. A., Karachevtsev F. N., Lopatin S. I., Shugurov S. M. Mass spectrometric study and modeling of the thermodynamic properties in the Gd_2O_3 - ZrO_2 - HfO_2 system at high temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, 2022, vol. 36, no. 13, p. e9306. DOI: 10.1002/rcm.9306
10. Vorozhtcov V. A., Stolyarova V. L., Kirillova S. A., Lopatin S. I., Shilov A. L. Vysokotemperaturnoe mass-spektrometricheskoe issledovanie i modelirovanie termodinamicheskikh svoystv chetyrekhkomponentnyh sistem na osnove oksida gafniya [High-Temperature Mass Spectrometric Study and Modeling of Thermodynamic Properties of Quaternary Systems Based on Hafnium Oxide]. *Izvestiya Akademii nauk. Seriya himicheskaya* [Proceedings of the Academy of Sciences. Series chemical], 2023, vol. 72, no. 1, pp.148–157. (In Russ.).

Информация об авторах

В. Л. Столярова — доктор химических наук, профессор;

В. А. Ворожцов — кандидат химических наук, и. о. научного сотрудника;

Т. В. Соколова — кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник.

Information about the authors

V. L. Stolyarova — Dr. Sc. (Chemistry), Professor;

V. A. Vorozhtcov — PhD (Chemistry), Acting Researcher;

T. V. Sokolova — PhD (Engineering Sciences), Leading Researcher.

Статья поступила в редакцию 03.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 03.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.