

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ

УДК 544.032.4+544.35.032.72

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
ОКСИДОВ ГАФНИЯ И РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ  
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. В. А. Ворожцов<sup>a, b</sup>, В. Л. Столярова<sup>a, \*</sup>, С. А. Кириллова<sup>b, c</sup>, С. И. Лопатин<sup>a, b</sup>

<sup>a</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7–9,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, наб. Адмирала Макарова, 2,  
Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup>Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ” им. В.И. Ульянова (Ленина),  
ул. Профессора Попова, 5, лит. Ф, Санкт-Петербург, 197022 Россия

\*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступила в редакцию 01.07.2022 г.

После доработки 29.08.2022 г.

Принята к публикации 31.08.2022 г.

Рассмотрены полученные ранее экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамические свойства керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах. Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена впервые изучена система  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К. В результате идентифицирован состав пара над исследованными образцами керамики, определены концентрационные зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над рассматриваемой системой и термодинамических свойств в конденсированной фазе, таких как активности компонентов и избыточная энергия Гиббса. С привлечением полинома Вильсона определена энтальпия образования из оксидов и избыточная энтропия системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при указанной температуре. На основе полученных данных рассчитаны термодинамические свойства в четырехкомпонентных системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона при температуре 2330 К. Результаты выполненных расчетов сопоставлены с соответствующими величинами, оцененными ранее полуэмпирическими методами на примере систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ . Показано, что в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  наилучшее соответствие с экспериментальными значениями активностей оксидов лантаноидов может быть получено при расчете на основе метода Вильсона.

**Ключевые слова:** испарение, термодинамические свойства, оксид лантана, оксид самария, высокотемпературная масс-спектрометрия

**DOI:** 10.31857/S0044457X22601055, **EDN:** LOJKSH

## ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксидов циркония, гафния и редкоземельных элементов (РЗЭ) являются составной частью многокомпонентной керамики, представляющей значительный интерес для создания современных материалов высшей огнеупорности, благодаря высоким температурам плавления, низкой летучести, устойчивости к высокотемпературному окислению и высокотемпературной фазовой стабильности [1–5]. В частности, введение оксидов лантана и самария для стабилизации фазового состава керамики на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$  перспективно для разработки материалов нового поколения, предназначенных для литья лопаток газотурбинных двигателей на ос-

нове никелевых сплавов и ниобиевых композиций [6, 7], а также для получения современных термобарьерных покрытий с повышенной термической стабильностью [8–10]. Однако повышение эксплуатационных температур выше 2000 К может приводить к избирательному испарению оксидов лантаноидов из указанных высокотемпературных материалов на основе оксидов гафния, циркония и РЗЭ, что, как правило, сопровождается изменением комплекса физико-химических свойств и потерей эксплуатационных характеристик керамики высшей огнеупорности.

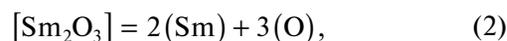
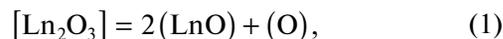
При высокотемпературном изучении процессов испарения и термодинамических свойств многокомпонентных систем, содержащих окси-

ды гафния, циркония и РЗЭ, показано [11], что наиболее легколетучими компонентами являются оксиды лантаноидов, в частности оксиды лантана и самария. Этим продиктована необходимость изучения процессов испарения и термодинамических свойств системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  с целью получения достоверной информации для дальнейшего исследования и разработки огнеупорных материалов на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{HfO}_2$ , содержащих указанные оксиды лантаноидов. Полученные данные могут быть востребованы при синтезе керамических покрытий на основе рассматриваемых систем, например методами осаждения из газовой фазы, при выборе составов и условий применения получаемых материалов, а также для прогнозирования физико-химических свойств многокомпонентной оксидной керамики в рамках различных модельных подходов, включая моделирование фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD [12].

Фазовые равновесия в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  были неоднократно изучены экспериментально [13–15], а также рассчитаны в рамках подхода CALPHAD [16] с использованием только данных о фазовых равновесиях и в предположении о том, что термодинамические свойства всех твердых фаз подчиняются модели регулярных растворов, а расплав представляет идеальный раствор. В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  наблюдались твердые растворы на основе полиморфных модификаций индивидуальных оксидов. Полиморфные модификации, известные как у  $\text{La}_2\text{O}_3$ , так и у  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , такие как низкотемпературная гексагональная модификация А- $\text{La}_2\text{O}_3$  и А- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , высокотемпературная гексагональная модификация Н- $\text{La}_2\text{O}_3$  и Н- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , а также высокотемпературная кубическая модификация Х- $\text{La}_2\text{O}_3$  и Х- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , формируют на фазовой диаграмме непрерывные твердые растворы от одного до второго компонента рассматриваемой системы [13–15]. Твердый раствор на основе моноклинной фазы В- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , неизвестной для  $\text{La}_2\text{O}_3$ , имеет ограниченную область гомогенности и отделен от твердого раствора на основе А-модификаций оксидов лантаноидов двухфазной областью А + В. Показано [13–15], что максимальная температура существования моноклинного раствора в рассматриваемой системе соответствует температуре полиморфного превращения между моноклинной и гексагональной модификациями индивидуального  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , равной  $2173 \pm 30$  К [16]. При оптимизации фазовых равновесий в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  наблюдались положительные отклонения от идеального поведения во всех твердых растворах, существующих в данной системе [16].

Известно [17], что индивидуальные оксиды лантана и самария испаряются с диссоциацией до

монооксида лантаноида и кислорода. В паре над  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  также идентифицирован атомарный самарий:



где Ln = La или Sm, формулы в круглых и квадратных скобках отвечают газовой и конденсированной фазе соответственно.

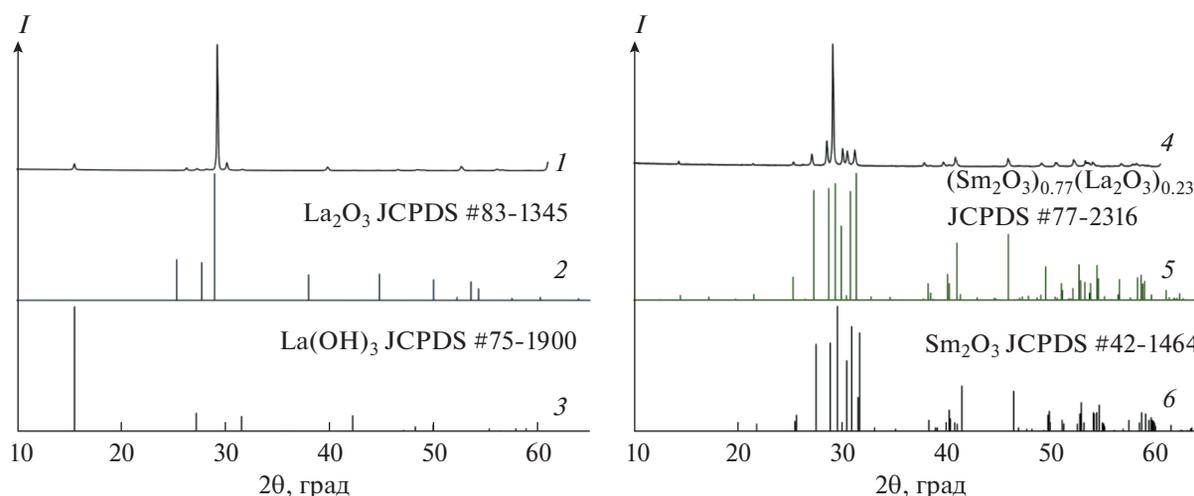
Температурная зависимость парциального давления молекулярной формы LaO в паре над  $\text{La}_2\text{O}_3$  неоднократно изучалась ранее [18–23]. Процессы испарения индивидуального  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , включая температурные зависимости парциального давления пара SmO и Sm, определены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работе [24].

Таким образом, в настоящей работе проиллюстрированы потенциальные возможности полуэмпирических методов Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона для расчета термодинамических свойств четырехкомпонентных систем на основе оксидов гафния и РЗЭ по данным о равновесиях в бинарных системах. Имеющаяся экспериментальная информация об изученных ранее бинарных системах на основе оксидов РЗЭ дополнена впервые полученными сведениями о высокотемпературном поведении системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  получены методом твердофазного синтеза на основе индивидуальных оксидов лантана и самария (ООО “Нева-торг”, Санкт-Петербург, Россия). Количество реагентов, взятых для синтеза, выбирали таким образом, чтобы получить образцы следующего химического состава (в мол. д.):  $0.70\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.30\text{Sm}_2\text{O}_3$  (образец 1) и  $0.30\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.70\text{Sm}_2\text{O}_3$  (образец 2).

Синтез образцов проводили по традиционной методике. Оксиды лантана и самария в выбранных соотношениях перетирали в присутствии этилового спирта в агатовой ступке. Продолжительность перетирания составила 1 ч на 1 г смеси порошков. Для получения таблеток образцов перед термической обработкой порошки прессовали под давлением 5 МПа. Термическую обработку образцов проводили в закрытых платиновых тиглях на воздухе в муфельной печи. Термическую обработку продолжали 24 ч при температуре 1573 К. Для дополнительной гомогенизации химического и фазового состава образцы подвергли повторному перетиранию с последующей термической обработкой. После промежуточного перетирания и прессования образцов в таблетки проводили отжиг в муфельной печи при температуре 1793 К в течение 10 ч. Охлаждение образцов



**Рис. 1.** Дифрактограммы изученных образцов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ , полученные в настоящей работе методом рентгенофазового анализа: 1 – экспериментальный спектр образца 1  $0.66\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$  (мол. д.), 2 – штрих-диаграмма эталона  $\text{La}_2\text{O}_3$  (номер эталона в картотеке JCPDS #83-1345), 3 – штрих-диаграмма эталона  $\text{La}(\text{OH})_3$  (JCPDS #75-1900), 4 – экспериментальный спектр образца 2  $0.27\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$  (мол. д.), 5 – штрих-диаграмма эталона  $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$  (JCPDS #77-2316), 6 – штрих-диаграмма эталона  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (JCPDS #42-1464).

осуществляли в режиме закалки на воздухе при комнатной температуре.

Элементный анализ синтезированных образцов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  выполняли с использованием программно-аналитического комплекса на основе портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра Спектроскан МАКС-GF2Е (НПО “Спектрон”, Санкт-Петербург, Россия). Определенное содержание компонентов в изученных образцах, пересчитанное на формулы устойчивых оксидов лантаноидов, составило для образцов 1 и 2  $0.66\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $0.27\text{La}_2\text{O}_3\text{—}0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$  (мол. д.) соответственно. Меньшее, чем предполагалось по синтезу, содержание  $\text{La}_2\text{O}_3$  в исследованных образцах может быть связано с повышенной гигроскопичностью этого оксида и, как следствие, присутствием в нем абсорбированной воды, учет которой при расчете масс навесок для синтеза не проводился.

Фазовый состав полученных образцов идентифицирован методом рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре Rigaku Corporation SmartLab 3 (Rigaku Corporation, Токио, Япония) с  $\text{CuK}\alpha$ -излучением. Идентификация пиков на порошкограммах выполнена на основе программного комплекса PDWin 4.0 и пакета Crystallographica Search-Match (порошковая база данных ICDD PDF-2). Качественный и полуквантитативный анализ фазового состава исследуемых образцов также проводился с использованием программы Rigaku SmartLab Studio II и базы данных Crystallography Open Database (COD). По-

лученные дифрактограммы изучаемых образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 1.

На рентгеновской дифрактограмме образца 1 присутствуют рефлексы, соответствующие твердому раствору на основе гексагональной модификации А- $\text{La}_2\text{O}_3$ . Для сопоставления на рис. 1 приведена штрих-диаграмма эталона А- $\text{La}_2\text{O}_3$  (номер эталона в картотеке JCPDS – #83-1345). Кроме того, по форме дифрактограммы образца 1 можно предположить частичную гидратацию образца из-за контакта с влагой атмосферы с образованием фазы  $\text{La}(\text{OH})_3$ .

На рентгеновской дифрактограмме образца 2 идентифицированы рефлексы, соответствующие фазе  $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x(\text{La}_2\text{O}_3)_{1-x}$  (твердый раствор на основе моноклинной модификации В- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ). На рисунке приведена штрих-диаграмма эталона  $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$  (JCPDS #77-2316) как наиболее близкая по мольному соотношению содержания ионов металлов  $\text{Sm}^{3+} : \text{La}^{3+}$ . Несмотря на некоторое несоответствие соотношений интенсивностей пиков, топология дифрактограммы отвечает указанной фазе. Несоответствие соотношений интенсивностей рефлексов на порошковой диаграмме образца и штрих-диаграмме эталона  $(\text{Sm}_2\text{O}_3)_{0.77}(\text{La}_2\text{O}_3)_{0.23}$  может быть связано с тем, что состав образца 2, как показано выше, отличается по соотношению содержания ионов  $\text{Sm}^{3+} : \text{La}^{3+}$  от указанного в карточке эталона. Кроме того, возможна частичная гидратация изученного образца.

Таким образом, результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что фазовый состав полученных образцов 1 и 2 не противоречит

известным данным о фазовых равновесиях в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ . Это позволило использовать указанные образцы для изучения термодинамических свойств рассматриваемой системы масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [25, 26].

Основные сведения о применении масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена и особенности использованного оборудования для изучения процессов испарения и термодинамических свойств труднотлетучих оксидных систем неоднократно приводились ранее [25–28]. По этой причине ниже будут описаны только наиболее важные особенности методики исследования, выполненного в настоящей работе.

Парциальное давление молекулярных форм пара над изученными образцами было определено методом сравнения ионных токов [25, 29] с использованием индивидуального  $\text{La}_2\text{O}_3$  в качестве внешнего стандарта:

$$p_i = p_s \frac{I_i^+ T_i \sigma_i \gamma_{i^+} f_{i^+}}{I_s^+ T_s \sigma_s \gamma_{s^+} f_{s^+}}, \quad (3)$$

где индексы  $i$  и  $s$  относятся к исследуемому образцу и индивидуальному  $\text{La}_2\text{O}_3$  соответственно,  $p_i$  – парциальное давление молекулярной формы пара  $i$  над образцом,  $T_i$  – температура испарения образца,  $\sigma_i$  – сечение ионизации молекулярной формы пара  $i$ ,  $\gamma_{i^+}$  – коэффициент конверсии вторичного электронного множителя,  $f_{i^+}$  – изотопное распределение иона  $i^+$ , полученного в масс-спектре пара при ионизации молекулярной формы  $i$ .

Сечения ионизации  $\sigma_i$ , необходимые для получения парциального давления молекулярных форм пара над образцами системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  по уравнению (3), определяли согласно рекомендациям из работы [26]. Коэффициенты вторичного электронного множителя  $\gamma_{i^+}$  приняты пропорциональными обратному квадратному корню из молекулярной массы иона  $i^+$ .

Парциальное давление молекулярной формы пара  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{O}_3$  ( $p_s$ ) может быть найдено из литературных данных [18–23]. При температуре 2323 К соответствующая величина составляет 0.56 [18], 0.61 [19], 1.11 [20], 1.40 [21], 1.61 [22], 2.21 [23] и 2.24 Па [20]. Из-за существенного разброса приведенных литературных значений  $p_{s, \text{LaO}}$  целесообразно определить парциальное давление пара  $\text{LaO}$  над  $\text{La}_2\text{O}_3$  в настоящей работе по уравнению (3) с использованием золота [30] в качестве внутреннего стандарта. Полученное значение  $p_{s, \text{LaO}}$  над  $\text{La}_2\text{O}_3$  составило  $(1.11 \pm 0.09)$  Па при температуре 2323 К. Указанная величина использована в настоящей работе для определения парциального

давления пара над системой  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  по уравнению (3) с использованием  $\text{La}_2\text{O}_3$  в качестве внешнего стандарта.

Активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  в изученной системе определены методом дифференциальной масс-спектрометрии [25, 29]:

$$a_{\text{La}_2\text{O}_3} = \frac{p_{\text{LaO}}^2 p_{\text{O}}}{p_{\text{LaO}}^{\text{O}_2} p_{\text{O}}^{\text{O}}}, \quad (4)$$

где символ “ $\text{O}$ ” соответствует индивидуальному  $\text{La}_2\text{O}_3$ ; парциальное давление пара  $\text{LaO}$  над образцами исследуемой системы и стандартом было получено по уравнению (3), как отмечено выше;

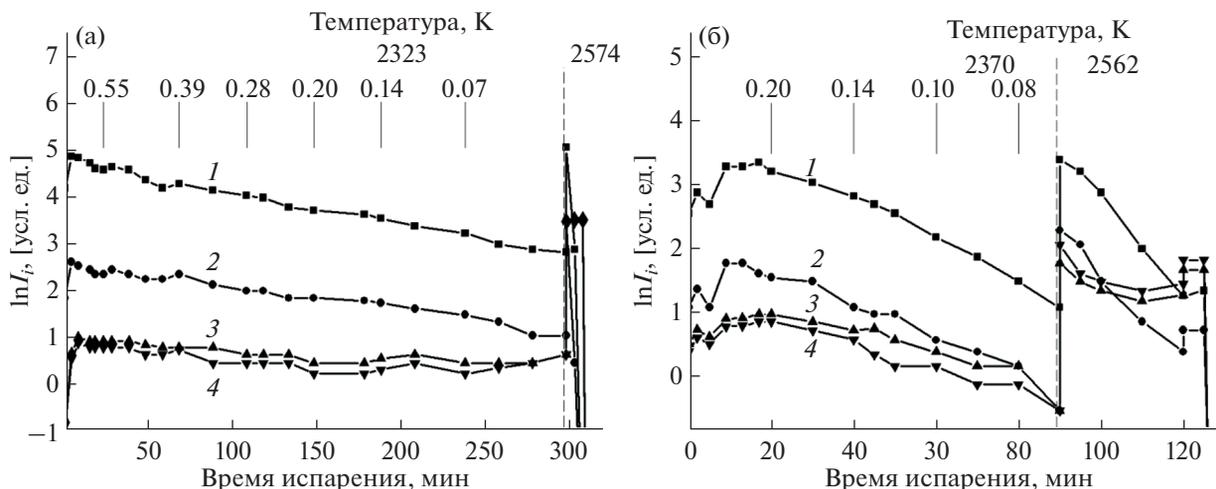
парциальное давление кислорода  $p_{\text{O}}$  и  $p_{\text{O}}^{\text{O}}$  найдено с использованием величин  $p_{\text{LaO}}$  и  $p_{\text{LaO}}^{\text{O}}$  по уравнению Герца–Кнудсена, модифицированному Цайфертом [29, 31].

Преимущественное избирательное испарение  $\text{La}_2\text{O}_3$  из образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  позволило оценить тенденцию изменения состава конденсированной фазы при изотермической выдержке образцов при температуре 2323 К методом полного изотермического испарения [32, 33]. Для оцененных составов конденсированной фазы системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  было определено парциальное давление молекулярных форм пара и активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  при указанной температуре по уравнениям (3) и (4) соответственно.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### *Изучение термодинамических свойств системы $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$*

В масс-спектрах пара над образцом **1** системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  начиная с температуры 2030 К идентифицированы ионы  $\text{LaO}^+$  и  $\text{La}^+$  с соотношением интенсивностей ионных токов  $12 \pm 2$  при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. При увеличении температуры до 2323 К в масс-спектре пара над указанным образцом зарегистрированы ионы  $\text{LaO}^+$  и  $\text{La}^+$  с соотношением интенсивностей ионных токов  $10 \pm 1$ , а также ионы  $\text{SmO}^+$  и  $\text{Sm}^+$  с соотношением интенсивностей ионных токов  $1.1 \pm 0.1$ . Указанное соотношение интенсивностей ионных токов  $\text{LaO}^+$  и  $\text{La}^+$  в масс-спектре пара над образцом **1** не противоречит соответствующему соотношению в масс-спектре пара над индивидуальным  $\text{La}_2\text{O}_3$ , которое при температуре 2323 К составило  $10.3 \pm 0.9$ . Как и ранее [23, 24], показано, что ионы  $\text{LaO}^+$ ,  $\text{SmO}^+$  и  $\text{Sm}^+$  соответствуют прямой ионизации молекулярных форм пара  $\text{LaO}$ ,  $\text{SmO}$  и  $\text{Sm}$  над образцами системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ . Ионы  $\text{La}^+$  в масс-спектрах пара над изученными образцами керамики признаны осколочными, т.е. образовавшимися в



**Рис. 2.** Временные зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** (а) и **2** (б), содержащими  $0.66\text{La}_2\text{O}_3-0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $0.27\text{La}_2\text{O}_3-0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$  соответственно (мол. д.): **1** –  $\text{LaO}^+$ , **2** –  $\text{La}^+$ , **3** –  $\text{SmO}^+$ , **4** –  $\text{Sm}^+$ . Числа в верхней части рисунка соответствуют мольной доле  $\text{La}_2\text{O}_3$ , оцененной в конденсированной фазе системы методом полного изотермического испарения [33].

результате диссоциации  $\text{LaO}$  при ионизации электронами. Следовательно, состав газовой фазы над исследованными образцами соответствует молекулярным формам в паре над индивидуальными  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  [17].

Интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** измеряли до полного испарения указанных образцов, что позволило оценить методом полного изотермического испарения [32, 33] динамику изменения состава конденсированной фазы исследуемой системы  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$  в результате преимущественного испарения  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Временные зависимости интенсивностей ионных токов в масс-спектрах пара над образцами **1** и **2** представлены на рис. 2.

Вследствие преимущественного испарения  $\text{La}_2\text{O}_3$  из образца **1** (рис. 2а) мольная доля  $\text{La}_2\text{O}_3$  в конденсированной фазе системы  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ , определенная методом полного изотермического испарения [32, 33], уменьшается от 0.66 до 0.02 при температуре 2323 К. Это позволило получить концентрационную зависимость парциального давления молекулярных форм пара  $\text{LaO}$ ,  $\text{SmO}$  и  $\text{Sm}$  в системе  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$  по уравнению (3), приведенную в табл. 1.

Как следует из данных табл. 1, парциальное давление пара  $\text{LaO}$  над системой  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К уменьшается по мере обеднения конденсированной фазы оксидом лантана. При снижении мольной доли  $\text{La}_2\text{O}_3$  в конденсированной фазе от 0.57 до 0.02 соотношение парциального давления молекулярной формы пара  $\text{LaO}$  к сумме парциальных давлений пара  $\text{SmO}$  и  $\text{Sm}$  уменьшается от  $7 \pm 1$  до  $1.7 \pm 0.3$ . Следовательно, при температуре 2323 К наблюдается

преимущественное испарение  $\text{La}_2\text{O}_3$  из образцов системы  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$  при обогащении конденсированной фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$  определены по уравнению (4) при температурах 2323 и 2370 К при испарении образцов  $0.66\text{La}_2\text{O}_3-0.34\text{Sm}_2\text{O}_3$  и  $0.27\text{La}_2\text{O}_3-0.73\text{Sm}_2\text{O}_3$  (мол. д.) соответственно. Полученные данные свидетельствуют об отрицательном отклонении от идеальности в изученной системе.

Для определения активностей  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и избыточной энергии Гиббса в исследованной системе проведена аппроксимация экспериментальных значений активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  полиномами Редлиха–Кистера [34] и Вильсона [35, 36] в предположении о существовании непрерывного твердого раствора в изученных концентрационных и температурных интервалах системы  $\text{La}_2\text{O}_3-\text{Sm}_2\text{O}_3$ :

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

$$\ln \frac{a_{\text{La}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3}} = -\ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \left( \frac{\Lambda_{\text{LS}}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} - \frac{\Lambda_{\text{SL}}}{x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{SL}}x_{\text{La}_2\text{O}_3}} \right), \quad (6)$$

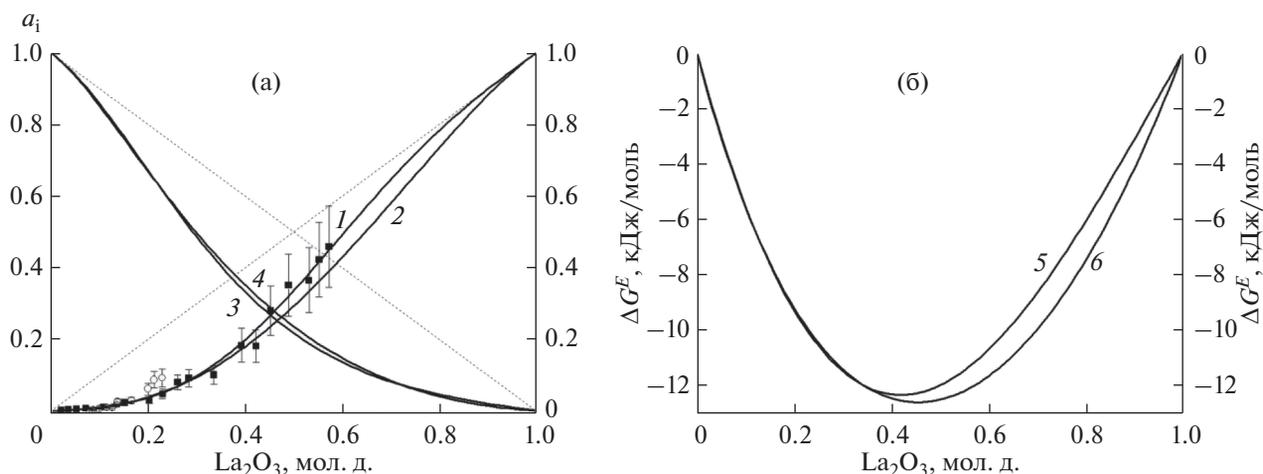
где  $x_i$  – мольная доля компонента  $i$ ;  $B$ ,  $C$  и  $D$  – коэффициенты полинома Редлиха–Кистера,  $\Lambda_{\text{LS}}$  и  $\Lambda_{\text{SL}}$  – коэффициенты полинома Вильсона.

Показано, что при использовании полинома Редлиха–Кистера с тремя коэффициентами коэффициенты  $C$  и  $D$  становятся статистически не-

**Таблица 1.** Парциальные давления ( $p_i$ ) молекулярных форм пара LaO, SmO, Sm, O и активности La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $a_{\text{La}_2\text{O}_3}$ ) в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образца **1** при температуре 2323 К и образца **2** при температуре 2370 К

Содержание компонентов, мол. д.		$p_i$ , Па				$a_{\text{La}_2\text{O}_3}$
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	LaO	SmO	Sm	O	
0.57	0.43	0.80 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.038 ± 0.006	0.16 ± 0.01	0.46 ± 0.11
0.55	0.45	0.78 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.038 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.42 ± 0.10
0.53	0.47	0.74 ± 0.06	0.06 ± 0.01	0.034 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.36 ± 0.09
0.49	0.51	0.73 ± 0.06	0.07 ± 0.01	0.036 ± 0.006	0.15 ± 0.01	0.35 ± 0.09
0.45	0.55	0.67 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.136 ± 0.009	0.28 ± 0.07
0.42	0.58	0.58 ± 0.05	0.07 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.120 ± 0.008	0.18 ± 0.05
0.39	0.61	0.58 ± 0.05	0.06 ± 0.01	0.035 ± 0.006	0.120 ± 0.009	0.18 ± 0.05
0.34	0.66	0.48 ± 0.04	0.06 ± 0.01	0.025 ± 0.003	0.098 ± 0.007	0.10 ± 0.03
0.28	0.72	0.46 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.095 ± 0.007	0.09 ± 0.02
0.26	0.74	0.44 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.092 ± 0.007	0.08 ± 0.02
0.23	0.77	0.36 ± 0.04	0.05 ± 0.01	0.027 ± 0.003	0.080 ± 0.006	0.05 ± 0.01
0.23*	0.77*	—	—	—	—	0.09 ± 0.02*
0.21*	0.79*	—	—	—	—	0.09 ± 0.02*
0.20	0.80	0.32 ± 0.03	0.041 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.067 ± 0.006	$(3.0 \pm 0.9) \times 10^{-2}$
0.20*	0.80*	—	—	—	—	0.06 ± 0.02*
0.17*	0.83*	—	—	—	—	$(2.9 \pm 0.8) \times 10^{-2*}$
0.15	0.85	0.28 ± 0.03	0.040 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.062 ± 0.005	$(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-2}$
0.14	0.86	0.26 ± 0.03	0.044 ± 0.009	0.021 ± 0.002	0.059 ± 0.005	$(1.8 \pm 0.6) \times 10^{-2}$
0.14*	0.86*	—	—	—	—	$(1.6 \pm 0.4) \times 10^{-2*}$
0.13*	0.87*	—	—	—	—	$(9 \pm 2) \times 10^{-3*}$
0.12*	0.88*	—	—	—	—	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^{-2*}$
0.11	0.89	0.22 ± 0.02	0.056 ± 0.009	0.024 ± 0.002	0.053 ± 0.004	$(1.1 \pm 0.3) \times 10^{-2}$
0.10*	0.90*	—	—	—	—	$(5.6 \pm 1.5) \times 10^{-3*}$
0.09*	0.91*	—	—	—	—	$(2.2 \pm 0.6) \times 10^{-3*}$
0.08*	0.92*	—	—	—	—	$(9.7 \pm 2.6) \times 10^{-4*}$
0.07	0.93	0.19 ± 0.02	0.040 ± 0.004	0.020 ± 0.002	0.047 ± 0.003	$(8 \pm 2) \times 10^{-3}$
0.05	0.95	0.15 ± 0.01	0.040 ± 0.004	0.022 ± 0.002	0.042 ± 0.003	$(4.5 \pm 1.2) \times 10^{-3}$
0.04	0.96	0.13 ± 0.01	0.040 ± 0.004	0.025 ± 0.003	0.040 ± 0.003	$(3.3 \pm 0.9) \times 10^{-3}$
0.02	0.98	0.12 ± 0.01	0.044 ± 0.009	0.027 ± 0.006	0.039 ± 0.004	$(2.4 \pm 0.7) \times 10^{-3}$

\* Данные, полученные при испарении образца **2** при температуре 2370 К.



**Рис. 3.** Концентрационные зависимости: а – активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  (1, 2) и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (3, 4), б – избыточной энергии Гиббса (5, 6) в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К согласно полиномам Редлиха–Кистера (1, 3, 5) и Вильсона (2, 4, 6). ■ и ○ – значения активности  $\text{La}_2\text{O}_3$ , полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при испарении образцов 1 и 2 соответственно.

значимыми на уровне значимости 0.05. По этой причине для описания концентрационной зависимости активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  в исследованной системе в уравнении (5) целесообразно использовать два ненулевых коэффициента  $B$  и  $C$ , равных  $2.47 \pm 0.23$  и  $0.87 \pm 0.39$  соответственно. В этом случае корень квадратный из оценки дисперсии ошибок  $\sigma$  равен 0.54 для натурального логарифма коэффициента активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  и 0.02 для активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Коэффициент детерминации  $R^2$  для активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  составил 0.98.

Значения коэффициентов полинома Вильсона (уравнение (6)) составили  $\Lambda_{\text{LS}} = 2.040$  и  $\Lambda_{\text{SL}} = 3.768$ . Корень квадратный из оценки дисперсии ошибок  $\sigma$  равен 0.56 для натурального логарифма коэффициента активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  и 0.03 для активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Коэффициент детерминации  $R^2$  для активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  составил 0.98.

Концентрационные зависимости активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К, полученные в соответствии с полиномами Редлиха–Кистера и Вильсона, представлены на рис. 3а в сопоставлении с экспериментально найденными значениями активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  из табл. 1.

Полиномы Редлиха–Кистера (5) и Вильсона (6) для активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  соответствуют следующим концентрационным зависимостям избыточной энергии Гиббса в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К (рис. 3б):

$$\Delta G^E = RTx_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}[B + C(x_{\text{La}_2\text{O}_3} - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})], \quad (7)$$

$$\Delta G^E = RT(-x_{\text{La}_2\text{O}_3} \ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + \Lambda_{\text{LS}}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) - x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \ln(\Lambda_{\text{SL}}x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})), \quad (8)$$

где значения коэффициентов  $B$ ,  $C$ ,  $\Lambda_{\text{LS}}$  и  $\Lambda_{\text{SL}}$  равны соответствующим величинам в уравнениях (5) и (6).

Ранее показано [34], что полином Редлиха–Кистера с двумя коэффициентами  $B$  и  $C$  однозначно соответствует концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса бинарной системы в рамках модели субрегулярных растворов [37]. Следовательно, величины термодинамических свойств в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ , полученные в настоящей работе при температуре 2323 К, свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения в рассматриваемой системе и могут быть описаны с привлечением модели субрегулярных растворов [37]. При этом ранее [16] при моделировании фазовых равновесий в рамках подхода CALPHAD в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  были показаны положительные отклонения от идеальности и предполагалось, что термодинамические свойства в указанной системе подчиняются модели регулярных растворов [38]. Наблюдаемое несоответствие свидетельствует о необходимости проведения дальнейшей оптимизации высокотемпературных равновесий в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$  с учетом не только данных о фазовых равновесиях, как в работе [16], но и впервые полученных в настоящем исследовании экспериментальных значений термодинамических свойств.

Известно [35, 36], что использование полинома Вильсона для описания концентрационной зависимости избыточной энергии Гиббса в бинарной системе позволяет в рамках допущений,

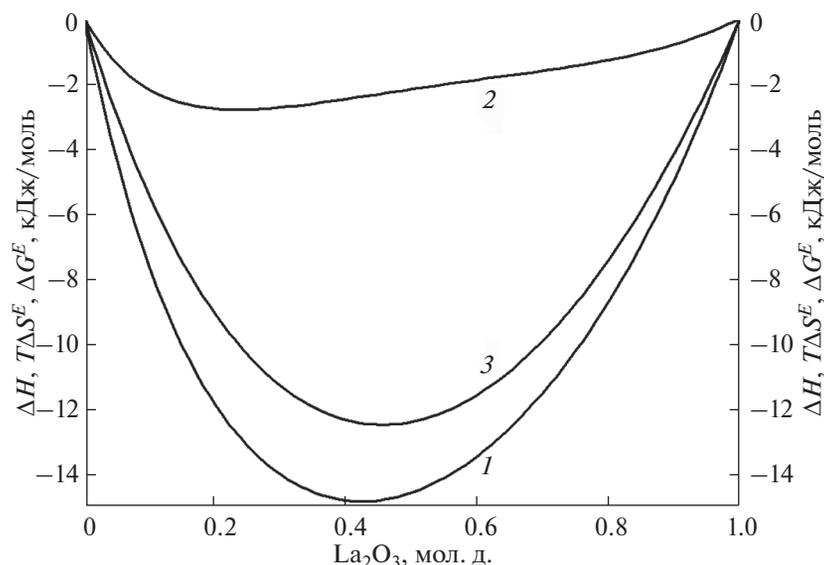


Рис. 4. Энтальпия образования из оксидов ( $\Delta H$ , 1), избыточная энтропия, умноженная на температуру ( $T\Delta S^E$ , 2), и избыточная энергия Гиббса ( $\Delta G^E$ , 3), оцененные в настоящей работе в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К с привлечением метода Вильсона.

принятых в методе Вильсона, таких как вид выражения связи аппроксимационных коэффициентов  $\lambda_{\text{LS}}$  и  $\lambda_{\text{SL}}$  с энергетическими параметрами взаимодействия компонентов  $\lambda_{\text{LS}}$ ,  $\lambda_{\text{LL}}$  и  $\lambda_{\text{SS}}$ , а также независимость разности энергетических параметров  $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{LL}}$  и  $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{SS}}$  от температуры, оценить энтальпию образования из оксидов ( $\Delta H$ ) и избыточную энтропию ( $\Delta S^E$ ) системы. В системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  с привлечением метода Вильсона были получены следующие концентрационные зависимости  $\Delta H$  и  $\Delta S^E$  при температуре 2323 К:

$$\Delta H = -15.979 \frac{2.040x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}} - 23.411 \frac{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}, \quad (9)$$

$$\Delta S = R(x_{\text{La}_2\text{O}_3} \ln(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3} \ln(3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3})) - \frac{2.040x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(x_{\text{La}_2\text{O}_3} + 2.040x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) 2.323} - \frac{3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3}x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}}{(3.768x_{\text{La}_2\text{O}_3} + x_{\text{Sm}_2\text{O}_3}) 2.323}, \quad (10)$$

где  $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{LL}} = -15.979$  кДж/моль и  $\lambda_{\text{LS}} - \lambda_{\text{SS}} = -23.411$  кДж/моль. Концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса, энтальпии образования из оксидов и избыточной энтропии, оцененные в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К в рамках метода Вильсона, представлены на рис. 4 согласно уравнениям (8)–(10).

Как следует из данных, представленных на рис. 4, энтальпия образования из оксидов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  отрицательна, т.е. процесс взаимодействия  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в устойчивых полиморфных модификациях при температуре 2323 К с образованием твердых растворов рассматриваемой системы сопровождается выделением теплоты. Избыточная энтропия изученной системы также отрицательна и достигает  $-1.2$  Дж/(моль К) при мольной доле  $\text{La}_2\text{O}_3$ , равной 0.23. Это свидетельствует о том, что энтропия образования из оксидов твердых растворов на основе системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  меньше, чем энтропия образования из оксидов идеального раствора. По-видимому, это может быть связано с некоторой агрегацией разнородных компонентов (отклонением от случайного распределения) в исследованных твердых растворах по сравнению со случайным распределением компонентов в идеальном растворе. При этом энтропия смешения в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  остается положительной при всех содержаниях компонентов, достигая величины 4.85 Дж/(моль К) при мольной доле  $\text{La}_2\text{O}_3$ , равной 0.53. Таким образом, отклонение свойств твердых растворов в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  от закономерностей поведения идеального раствора в основном обусловлено энтальпией смешения при образовании растворов из индивидуальных оксидов, взятых в устойчивых модификациях при температуре 2323 К, при незначительном уменьшении энтропии смешения от величины, характерной для идеального раствора, вследствие от-

клонения от случайного распределения компонентов в твердых растворах.

*Расчет термодинамических свойств в многокомпонентных системах на основе HfO<sub>2</sub> и оксидов РЗЭ*

Полученные в настоящей работе концентрационные зависимости избыточной энергии Гиббса в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (уравнения (7) и (8)) позволили рассчитать термодинамические свойства четырехкомпонентных систем La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> на основании данных о равновесиях в бинарных системах полуэмпирическими методами Колера [39], Редлиха–Кистера [34] и Вильсона [36] с использованием соответственно следующих уравнений:

$$\Delta G^E = \sum_{i,j=1,i<j}^4 \left[ \Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j} (x_i + x_j)^2, \quad (11)$$

$$\Delta G^E = RT \sum_{i,j=1,i<j}^4 x_i x_j [B_{ij} + C_{ij}(x_i - x_j) + D_{ij}(x_i - x_j)^2 + \dots], \quad (12)$$

$$\Delta G^E = -RT \sum_{i=1}^4 x_i \ln \left[ \sum_{j=1}^4 x_j \Lambda_{ij} \right], \quad (13)$$

где  $\left[ \Delta G_{ij}^E \right]_{x_i/x_j}$  – избыточная энергия Гиббса в бинарной системе *ij* при том же соотношении мольных долей компонентов *i* и *j*, что и в четырехкомпонентных системах, *B<sub>ij</sub>*, *C<sub>ij</sub>* и *D<sub>ij</sub>* – коэффициенты полинома Редлиха–Кистера, описывающего концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса в бинарной системе *ij*, *Λ<sub>ij</sub>* и *Λ<sub>ji</sub>* – коэффициенты полинома Вильсона, описывающего концентрационную зависимость избыточной энергии Гиббса в бинарной системе *ij*. Источники информации о термодинамических свойствах в соответствующих бинарных системах подробно описаны ранее в работе [40].

Активности оксидов лантаноидов в системах La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> были оценены по уравнению Даркена [41] на основе величин избыточных энергий Гиббса, рассчитанных полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона при температуре 2330 К. Кроме того, активности компонентов в рассматриваемых системах были рассчитаны на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР) [42] при оптимизации значений термодинамических свойств в соответствующих бинарных системах. Экспериментальные и рассчитанные данные об активностях оксидов лантаноидов в системах

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> приведены в табл. 2 в сопоставлении с ранее полученными величинами активностей компонентов в образцах четырехкомпонентных систем La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> [40].

Как следует из данных, приведенных в табл. 2, активности оксидов лантаноидов в образцах 5–8 систем La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub>, рассчитанные полуэмпирическими методами, были меньше экспериментальных данных в среднем в 24 раза в случае метода Колера, в 23 раза в случае метода Редлиха–Кистера и в 7 раз в случае метода Вильсона. Активности La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные на основе ОРТАР в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub>, были в среднем в 2 раза выше экспериментальных величин, а активности Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в системе Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> – в 2 раза ниже данных, найденных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Таким образом, подход ОРТАР может быть рекомендован для оценки значений термодинамических свойств в системах La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. Одной из причин несоответствия экспериментальных данных и рассчитанных значений термодинамических свойств могут быть значительные взаимодействия в рассматриваемых системах, которые не учитываются при расчете полуэмпирическими методами и приводят к отклонению экспериментально полученных значений термодинамических свойств от величин, рассчитанных при аддитивном учете вкладов бинарных систем.

Другая ситуация наблюдалась при рассмотрении активностей оксидов лантаноидов в образцах 1–4 систем La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub>. Активности La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные полуэмпирическими методами в образцах 1–4 при температуре 2330 К, были как больше, так и меньше экспериментальных данных. В среднем значения активностей La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рассчитанные методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона, отличались от экспериментальных величин в 1.6, 1.7 и 1.2 раза соответственно. Соответствующие значения, рассчитанные на основе ОРТАР в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub>, были в среднем в 3 раза выше экспериментальных величин, а в системе La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> – в 23 раза выше экспериментальных данных. Таким образом, в системах La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–HfO<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> полуэмпирический метод Вильсона приводит к наилучшему соответствию с экспериментальными данными об активностях La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не только среди других использованных полуэмпирических методов, как в случае систем La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZrO<sub>2</sub>–HfO<sub>2</sub> и Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–

**Таблица 2.** Активности оксидов лантаноидов ( $a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$ ) в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  при температуре 2330 К, полученные масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (I) и рассчитанные полуэмпирическими методами Колера (II), Редлиха–Кистера (III) и Вильсона (IV), а также на основе подхода ОРТАР (V) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, при сопоставлении с ранее полученными величинами в образцах четырехкомпонентных 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 [40]

Образец	Содержание оксидов, мол. %					$a_{\text{Ln}_2\text{O}_3}$				
	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{HfO}_2$	I	II	III	IV	V
<b>1</b>	9.1	20.2	43.6	—	27.1	$(1.4 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$2.2 \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-2}$	$1.3 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-2}$
<b>2</b>	18.1	10.2	44.1	—	27.6	$(1.6 \pm 0.3) \times 10^{-2}$	$3.6 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$	$2.6 \times 10^{-2}$	$6.0 \times 10^{-2}$
<b>3</b>	8.3	18.6	—	46.8	26.3	$(9.5 \pm 1.9) \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$5.7 \times 10^{-4}$	$8.9 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-2}$
<b>4</b>	17.0	9.4	—	47.5	26.1	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$8.6 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-2}$
<b>5*</b>	12.0	—	20.0	43.3	24.8	$(9 \pm 2) \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$3.1 \times 10^{-3}$	$3.0 \times 10^{-2}$
<b>6*</b>	20.4	—	9.3	42.9	27.4	$(5.2 \pm 1.6) \times 10^{-2}$	$1.1 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-3}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-2}$
—										
						$a_{\text{Sm}_2\text{O}_3}$				
<b>1</b>	9.1	20.2	43.6	—	27.1	$(6.7 \pm 1.8) \times 10^{-2}$	$5.1 \times 10^{-3}$	$5.5 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2}$
<b>2</b>	18.1	10.2	44.1	—	27.6	$(1.0 \pm 0.5) \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.6 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-3}$	$3.2 \times 10^{-2}$
<b>3</b>	8.3	18.6	—	46.8	26.3	$(1.7 \pm 0.4) \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-3}$	$4.9 \times 10^{-3}$	$7.1 \times 10^{-3}$	$1.9 \times 10^{-2}$
<b>4</b>	17.0	9.4	—	47.5	26.1	$(2.7 \pm 1.4) \times 10^{-3}$	$2.9 \times 10^{-3}$	$2.6 \times 10^{-3}$	$2.7 \times 10^{-3}$	$1.4 \times 10^{-2}$
<b>7*</b>	—	12.8	19.7	42.9	24.6	$(4.1 \pm 1.3) \times 10^{-2}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-3}$	$6.7 \times 10^{-3}$	$2.1 \times 10^{-2}$
<b>8*</b>	—	19.1	9.5	43.6	27.8	$(7 \pm 2) \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-2}$	$3.2 \times 10^{-2}$

\* Результаты работы [40] при температуре 2373 К.

$\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$  [40], но и по сравнению с подходом ОРТАР.

Большее соответствие с экспериментальными данными активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$ , рассчитанных с привлечением полуэмпирических методов, по сравнению с результатами моделирования на основе подхода ОРТАР отмечено впервые. Ранее, как в случае систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  [40], при сопоставлении с экспериментальными величинами наблюдалось преимущество подхода ОРТАР для оценки значений термодинамических свойств в многокомпонентных оксидных системах по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах.

По-видимому, это связано с тем, что термодинамические свойства в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  в основном определяются парными взаимодействиями компонентов с незначительным влиянием содержания других компонентов на параметры парного взаимодействия, что позволяет рассчитывать термодинамические характеристики указанных систем по аддитивности соответствующих величин в бинарных системах. С учетом вышесказанного, можно заключить, что подход ОРТАР целесообразно использовать для расчета термодина-

мических свойств в системах, в которых сильные взаимодействия компонентов увеличивают значения термодинамических свойств по сравнению с величинами, определяемыми только через независимые парные взаимодействия компонентов, т.е. суммой вкладов бинарных систем. Полуэмпирические методы, наоборот, могут успешно применяться для оценки термодинамических свойств в многокомпонентных системах, термодинамические характеристики которых складываются аддитивно из независимых вкладов бинарных систем.

Активности  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , рассчитанные в образцах **1–4** по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера, Вильсона и на основе подхода ОРТАР, отличаются от экспериментальных данных в среднем в 6 раз, 6 раз, 3 раза и 2.6 раза соответственно. Следовательно, для расчета активностей  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$  целесообразно использовать подход ОРТАР и полуэмпирический метод Вильсона, причем метод Вильсона является менее трудоемким и приводит к большему соответствию с экспериментальными

данными в случае расчета активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  в рассматриваемых четырехкомпонентных системах.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе рассмотрены имеющиеся экспериментальные данные о процессах испарения и термодинамических свойствах многокомпонентной керамики на основе оксидов гафния и редкоземельных элементов при высоких температурах, найденные с участием авторов настоящего исследования. Проведено исследование процессов испарения и термодинамических свойств системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 2323 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Впервые идентифицирован состав пара над изученными образцами керамики, определены парциальные давления молекулярных форм пара и активности  $\text{La}_2\text{O}_3$  в рассматриваемой системе в концентрационном интервале 2–57 мол. %  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Аппроксимация величин активностей  $\text{La}_2\text{O}_3$  полиномами Редлиха–Кистера и Вильсона позволила определить концентрационные зависимости активностей  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  и избыточной энергии Гиббса при указанной температуре. Использование полинома Вильсона дало возможность впервые оценить энтальпию образования из оксидов и избыточную энтропию в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ .

С привлечением полученной информации о концентрационной зависимости термодинамических свойств в системе  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$  рассчитаны значения активностей оксидов лантаноидов при температуре 2330 К в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  полуэмпирическими методами Колера, Редлиха–Кистера и Вильсона, а также на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (подхода ОРТАР) по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах. При сопоставлении с данными, полученными ранее при изучении систем  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  [40], выявлено, что оптимальным подходом для оценки активностей оксидов лантаноидов в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$  и  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах является метод Вильсона, а в системах  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—HfO}_2$  — подход ОРТАР.

Следует подчеркнуть, что полученные в настоящей работе экспериментальные данные представляют существенный интерес как для дальнейшей оптимизации высокотемпературного описания системы  $\text{La}_2\text{O}_3\text{—Sm}_2\text{O}_3$ , так и для моделирования фазовых равновесий в многокомпонентных системах, включающих изученную бинарную систему. Ре-

зультаты тестирования применимости полуэмпирических методов и подхода ОРТАР для расчета термодинамических свойств многокомпонентных систем по соответствующим данным в бинарных системах могут быть рекомендованы для рассмотрения в международных базах термодинамических данных и моделей, применяемых при оптимизации высокотемпературных равновесий в оксидных системах.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы признательны Криогенному отделу Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота, необходимого для работы масс-спектрометра MS-1301.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90175.

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. № 20. P. 5397. <https://doi.org/10.1007/BF00541601>
2. Clarke D.R., Phillpot S.R. // Mater. Today. 2005. V. 8. № 6. P. 22. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)
3. Andrievskaya E.R. // J. Eur. Ceram. Soc. 2008. V. 28. № 12. P. 2363. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
4. Pan W., Phillpot S.R., Wan C. et al. // MRS Bull. 2012. V. 37. № 10. P. 917. <https://doi.org/10.1557/mrs.2012.234>
5. Darolia R. // Int. Mater. Rev. 2013. V. 58. № 6. P. 315. <https://doi.org/10.1179/1743280413Y.0000000019>
6. Каблов Е.Н. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технологии, покрытия. М.: Наука, 2006. 632 с.
7. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. // Авиац. материалы и технологии. 2017. Т. 49. С. 72. <https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103>
8. Cao X.Q., Vassen R., Stoever D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. V. 24. № 1. P. 1. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00129-8](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00129-8)
9. Чубаров Д.А., Мамеев П.В. // Авиац. материалы и технологии. 2013. Т. 29. № 4. С. 43. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=20421193>
10. Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T. et al. // Surf. Coat. Technol. 2010. V. 205. № 4. P. 938. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.151>

11. *Казенас Е.К.* Термодинамика испарения двойных оксидов. М.: Наука, 2004. 551 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=19468800>
12. *Lukas H.L., Fries S.G., Sundman B.* Computational thermodynamics: The Calphad method. Cambridge: Cambridge University Press, 2007. 313 p. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511804137>
13. *Schneider S.J., Roth R.S.* // J. Res. Natl. Bur. Stand. A. Phys. Chem. 1960. V. 64A. № 4. P. 317. <https://doi.org/10.6028/JRES.064A.031>
14. *Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M.* // J. Solid State Chem. 1976. V. 17. № 1–2. P. 171. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90218-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8)
15. *Корнієнко О.А.* // Укр. хім. журн. 2018. Т. 84. № 3. С. 28.
16. *Zinkevich M.* // Prog. Mater. Sci. 2007. V. 52. № 4. P. 597. <https://doi.org/10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002>
17. *Казенас Е.К., Цветков Ю.В.* Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ, 2008. 480 с. <https://elibrary.ru/item.asp?id=19470483>
18. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание / Отв. ред. Глушко В.П. М.: Наука, 1982. Т. IV. Кн. 2. 560 с.
19. *Shugurov S.M., Kurapova O.Y., Lopatin S.I. et al.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. V. 31. № 23. P. 2021. <https://doi.org/10.1002/rcm.7997>
20. *Ackermann R.J., Rauh E.G.* // J. Chem. Thermodyn. 1971. V. 3. № 4. P. 445. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(71\)80027-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(71)80027-7)
21. *Walsh P.N., Goldstein H.W., White D.* // J. Am. Ceram. Soc. 1960. V. 43. № 5. P. 229. <https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.1960.TB14589.X>
22. *Goldstein H.W., Walsh P.N., White D.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 8. P. 1400. <https://doi.org/10.1021/J100826A029>
23. *Vorozhtcov V.A., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al.* // J. Alloys Compd. 2018. V. 735. P. 2348. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.11.319>
24. *Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M.* // Russ. J. Gen. Chem. 2020. V. 90. № 5. P. 874. [*Столярова В.Л., Ворожцов В.А., Лопатин С.И., Шугуров С.М.* // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 787. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050194>] <https://doi.org/10.1134/S1070363220050199>
25. *Hilpert K.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 1991. V. 5. № 4. P. 175. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290050408>
26. *Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D.* // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. № 4. P. 683. <https://doi.org/10.1351/pac200577040683>
27. *Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G.* // Glass Phys. Chem. 2021. V. 47. № 1. P. 38. [*Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г.* // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 1. С. 50. <https://doi.org/10.31857/S0132665121010078>] <https://doi.org/10.1134/S1087659621010077>
28. *Lopatin S.I.* // Glass Phys. Chem. 2022. V. 48. № 2. P. 117. [*Лопатин С.И.* // Физика и химия стекла. 2022. Т. 48. № 2. С. 163. <https://doi.org/10.31857/S0132665122020056>] <https://doi.org/10.1134/S1087659622020055>
29. *Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е.* Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. 151 с.
30. *Paule R.C., Mandel J.* // Pure Appl. Chem. 1972. V. 31. № 3. P. 371. <https://doi.org/10.1351/pac197231030371>
31. *Zeifert P.L.* // High Temperature Technology. N.Y.: John Wiley, 1956. P. 485.
32. *Сидоров Л.Н., Акишин П.А.* // Докл. АН СССР. 1963. № 151. № 1. С. 136.
33. *Sidorov L.N., Shol'ts V.B.* // Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1972. V. 8. № 5. P. 437. [https://doi.org/10.1016/0020-7381\(72\)80014-7](https://doi.org/10.1016/0020-7381(72)80014-7)
34. *Redlich O., Kister A.T.* // Ind. Eng. Chem. 1948. V. 40. № 2. P. 345. <https://doi.org/10.1021/ie50458a036>
35. *Wilson G.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1964. V. 86. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1021/ja01056a002>
36. *Orye R. V., Prausnitz J.M.* // Ind. Eng. Chem. 1965. V. 57. № 5. P. 18. <https://doi.org/10.1021/ie50665a005>
37. *Hardy H.K.* // Acta Metall. 1953. V. 1. № 2. P. 202. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90059-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90059-5)
38. *Hildebrand J.H.* // J. Am. Chem. Soc. 1929. V. 51. № 1. P. 66. <https://doi.org/10.1021/ja01376a009>
39. *Kohler F.* // Monatsh. Chem. 1960. V. 91. № 4. P. 738. <https://doi.org/10.1007/BF00899814>
40. *Vorozhtcov V.A., Kirillova S.A., Shilov A.L. et al.* // Mater. Today Commun. 2021. V. 29. P. 102952. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2021.102952>
41. *Darken L.S.* // J. Am. Chem. Soc. 1950. V. 72. № 7. P. 2909. <https://doi.org/10.1021/ja01163a030>
42. *Barker J.A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526. <https://doi.org/10.1063/1.1700209>