ТЕРМОДИНАМИКА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 546.659:537.226.4

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ НА ОСНОВЕ МЕТОДА БАРКЕРА

© 2020 г. А. Л. Шилов^{а,} *, В. Л. Столярова^а, В. А. Ворожцов^а, С. И. Лопатин^а, С. М. Шугуров^а

^аСанкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия *e-mail: st901491@mail.ru Поступила в редакцию 07.11.2019 г. После доработки 20.11.2019 г. Принята к публикации 24.12.2019 г.

Проведено моделирование термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2500 K на основе обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов с привлечением экспериментальных данных, полученных методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Сопоставлены результаты расчета термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, найденные с помощью двух независимых подходов при моделировании на основе этой теории по экспериментальным данным о свойствах трехкомпонентной системы и по данным о соответствующих бинарных системах $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$. Показано, что химические потенциалы компонентов, рассчитанные в исследуемой трехкомпонентной системе на основе указанных выше подходов, иллюстрируют значительно лучшее соответствие с экспериментальными данными именно в первом случае.

Ключевые слова: моделирование, обобщенная решеточная теория ассоциированных растворов, термодинамические свойства, высокотемпературная масс-спектрометрия, трехкомпонентные системы, содержащие оксид гафния

DOI: 10.31857/S0044457X20050219

введение

Для анализа, систематизации и прогнозирования термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных систем при высоких температурах в настоящее время широко применяются методы статистической термодинамики, основанные, в частности, на решеточных моделях и квазихимическом подходе [1-4]. Один из наиболее совершенных вариантов этой теории, получивший название обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов (ОРТАР), был предложен Баркером [1, 2] для описания термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных систем. В дальнейшем эта теория была неоднократно успешно использована для моделирования термодинамических функций органических растворов [3-5].

Для моделирования термодинамических свойств стеклообразующих расплавов и стекол метод Баркера был впервые применен с участием авторов настоящей работы [6–9] для описания стекол и расплавов бинарных систем на основе оксидов стеклообразователей (B₂O₃, GeO₂, SiO₂) и борогерманокремнеземной системы. Указанные расчеты проводились с привлечением экспериментальных результатов, полученных ранее методом высокотемпературной масс-спектрометрии в варианте эффузионного метода Кнудсена [10, 11].

Дальнейшее развитие этот модельный подход получил при оптимизации термодинамических свойств систем. включающих не только оксилыстеклообразователи, но и оксиды-модификаторы в системах MgO-B₂O₃ [12], MgO-B₂O₃-SiO₂ [13], $SrO-B_2O_3-SiO_2$ [14], $PbO-B_2O_3-SiO_2$ [15], Bi₂O₃-B₂O₃ и Bi₂O₃-SiO₂ [16], Bi₂O₃-GeO₂-SiO₂ [17]. Было убедительно показано, что на основе ОРТАР может быть не только проведено моделирование и предсказание термодинамических свойств стекол и расплавов, но и установлена однозначная связь между изменением их термодинамических свойств и структурой. Необходимо отметить, что предложенное структурное описание оксидных стекол и расплавов было также неоднократно подтверждено результатами прямых методов изучения структуры, в частности, рентгеновского рассеяния под большими и малыми углами в системах $Bi_2O_3-B_2O_3-SiO_2$, PbO-B₂O₃-SiO₂,

 $CdO-B_2O_3-SiO_2$, $PbO-B_2O_3$, $Rb_2O-B_2O_3-SiO_2$, $Cs_2O-B_2O_3-SiO_2$ [18-21].

Недавно с участием авторов настоящего исследования была показана корректность применения ОРТАР не только для моделирования термодинамических свойств оксидных систем, но и для расчета вязкости стекол и стеклообразующих расплавов на примере системы Bi₂O₃-GeO₂-SiO₂ [22].

В последние годы проиллюстрирована возможность использования ОРТАР для моделирования термодинамических свойств твердых растворов как бинарных, так и трехкомпонентных систем $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ [23–25] при температурах 2500 К с использованием результатов, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [26–28].

Неоднократно показано [6, 10, 11], что отличительной особенностью применения ОРТАР для описания оксидных стекол, расплавов и твердых растворов по сравнению с растворами органических соединений являются значительно бо́льшие значения энергетических параметров рассматриваемой модели. Тем не менее оптимизация термодинамических свойств изученных и рассматриваемых в данной работе оксидных систем с использованием ОРТАР имеет ряд достоинств, позволяющих решать широкий спектр задач.

1. В отличие от различных аппроксимационных подходов, например метода Редлиха—Кистера, интерполирующие термодинамические функции исследуемых систем находятся в строгом соответствии с выбранной структурной моделью ОРТАР.

2. Возможно проведение взаимно согласованной оценки значений активностей всех компонентов исследуемой системы только по величинам активности одного из компонентов.

3. Возможно проведение экстраполяции найденных значений термодинамических свойств в области концентраций изучаемой системы, где проведение экспериментальных исследований по различным причинам затруднено.

4. Энергии взаимообмена молекул, являющиеся параметрами ОРТАР, определенные в одной из систем, могут быть использованы как одно из приближений при расчете термодинамических свойств в других системах, аналогичных по химической природе.

Таким образом, именно иллюстрация последнего из достоинств ОРТАР явилась целью настоящей работы, в результате которой показано соответствие двух подходов в рамках ОРТАР при моделировании термодинамических свойств системы Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂: а) только с использованием экспериментальных данных для исследуемой трехкомпонентной системы и

б) только с использованием экспериментальных значений для соответствующих бинарных систем Sm₂O₃-Y₂O₃, Sm₂O₃-HfO₂ и Y₂O₃-HfO₂.

Следует отметить, что, как и в случае любого экспериментального метода, эффузионный массспектрометрический метод Кнудсена в ряде случаев имеет ряд методических ограничений, в частности, невозможность в изотермических условиях одновременно определить активности всех компонентов исследуемой системы из-за их различной летучести. Именно по этой причине условия проведения эксперимента при испарении многокомпонентной системы в некоторых случаях могут оказаться менее благоприятными для определения активностей всех компонентов, чем при испарении составляющих ее бинарных систем. Так, в работе [22] активность оксида гафния в бинарной системе Y₂O₃-HfO₂ была определена непосредственно из измеренного парциального давления HfO₂, в то время как в трехкомпонентной системе Gd₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ [20] это было невозможно из-за сравнительно низкой температуры испарения оксида гадолиния.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Теория Баркера, ее варианты и применение для расчета и прогнозирования термодинамических свойств бинарных и многокомпонентных систем неоднократно излагались ранее, в частности в работах [1, 2, 4, 6]. Именно по этой причине далее приведены только основные положения этой теории в обобщенном виде, получившей название ОРТАР, которые состоят в следующем.

Согласно рассматриваемой модели, выбирается решетка с некоторым координационным числом *z* и распределенные на ней структурные элементы (молекулы) *A*, *B*, *C*, ..., образующие систему и занимающие соответственно r_A , r_B , ... узлов решетки. Структурным элементам приписываются контактные точки различного типа (μ , ν , ...) в соответствии с координационным числом решетки так, чтобы числа контактов с соседними структурными элементами (пары контактных точек) c_A , c_B , ... удовлетворяли соотношениям:

$$c_A = r_A z - 2r_A + 2. (1)$$

На основании выбранной модели с использованием квазихимического приближения записывается система уравнений относительно вспомогательных неизвестных X_{μ}^{A} :

$$X^{A}_{\mu} \sum_{B,\nu} \eta^{AB}_{\mu\nu} X^{B}_{\nu} = Q^{A}_{\mu} x_{A} / 2, \qquad (2)$$

где x_A — мольная доля компонента A, Q^A_{μ} — число контактных точек типа μ элемента A, $\eta^{AB}_{\mu\nu}$ — энергетические параметры модели, связанные со свободной энергией взаимообмена $U^{AB}_{\mu\nu}$ контактных участков типа μ и v структурных элементов A и Bсоотношением:

$$\eta^{AB}_{\mu\nu} = \exp\left(-U^{AB}_{\mu\nu}/kT\right). \tag{3}$$

Параметр X^{A}_{μ} в системе уравнений (2) можно определить как долю контактных точек μ -типа структурного элемента A, образующих данный тип связей.

Для выбранного состава и набора значений энергетических параметров модели ($\eta_{\mu\nu}$) система (2) решается относительно неизвестных величин X^{A}_{μ} , число которых равно числу уравнений системы, т.е. числу контактных точек различного типа.

В результате решения системы уравнений (2)

по найденным значениям X^A_μ могут быть определены величины избыточного химического потенциала компонента A в исследуемой системе:

$$\Delta \mu_A^E = RT \left[\sum_{\mu} Q_{\mu}^A \ln \left(X_{\mu}^A / x_A / X_{\mu}^{Ap} \right) + r_A (z/2 - 1) \ln \left(\sum_B r_B x_B / r_A \right) \right], \tag{4}$$

где X_{μ}^{Ap} – решение системы уравнений (2) для чистого компонента *A*, *T* – температура, *R* – газовая постоянная. Параметры $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ могут быть найдены в процессе интерполяции исходных экспериментальных данных уравнениями (4) зависимости $\Delta \mu_i^E$ от содержания компонентов в системе x_i . Таким образом, варьируя величины $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ в уравнениях (2), подставляя полученные решения в уравнение (4) и сопоставляя вычисленные $\Delta \mu_i^E$ с экспериментальными значениями методом последовательных приближений, можно определить оптимальный набор энергетических параметров $\eta_{\mu\nu}^{AB}$, характеризующий особенности термодинамического описания системы.

При моделировании термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ была выбрана наиболее простая модель, аналогичная применявшейся ранее для твердых растворов трехкомпонентных систем, содержащих оксиды гадолиния [24] и лантана [25]. Для этого в решетке с координационным числом z = 3 были распределены структурные элементы Sm_2O_3 , Y_2O_3 и HfO_2 (обозначенные далее в формулах индексами 1, 2 и 3), занимающие по два узла решетки каждый. Отметим, что для каждого структурного элемента было выбрано по две контактные точки металла (Sm, Y, Hf) и две контактные точки кислорода, обозначенные, соответственно, индексами Sm, Y, Hf и О. Энергии взаимодействия контактных пар метал-метал и кислород-кислород были приняты равными нулю.

Таким образом, система из шести нелинейных уравнений (2) для изучаемой системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ имеет следующий вид:

$$\begin{split} & X_{\mathrm{Sm}_{1}}(X_{\mathrm{Sm}_{1}} + \eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{O}_{1}} + X_{\mathrm{Y}_{2}} + \eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{O}_{2}} + \\ & + X_{\mathrm{Hf}_{3}} + \eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}}, \\ & X_{\mathrm{O}_{1}}(\eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{Sm}_{1}} + X_{\mathrm{O}_{1}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{Y}_{2}} + \\ & + X_{\mathrm{O}_{2}} + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{Hf}_{3}} + X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}}, \\ & X_{\mathrm{Y}_{2}}(X_{\mathrm{Sm}_{1}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{O}_{1}} + X_{\mathrm{Y}_{2}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{O}_{2}} + \\ & + X_{\mathrm{Hf}_{3}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{Y}_{2}\mathrm{O}_{3}}, \\ & X_{\mathrm{O}_{2}}(\eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{Sm}_{1}} + X_{\mathrm{O}_{1}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{Y}_{2}} + \\ & + X_{\mathrm{O}_{2}} + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{Hf}_{3}} + X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{Y}_{2}\mathrm{O}_{3}, \\ & X_{\mathrm{Hf}_{3}}(X_{\mathrm{Sm}_{1}} + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{1}}X_{\mathrm{O}_{1}} + X_{\mathrm{Y}_{2}} + \\ & + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{2}}X_{\mathrm{O}_{2}} + X_{\mathrm{Hf}_{3}} + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{HfO}_{2}}, \\ & X_{\mathrm{O}_{3}}(\eta_{\mathrm{Sm}_{1}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{Sm}_{1}} + X_{\mathrm{O}_{1}} + \eta_{\mathrm{Y}_{2}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{Y}_{2}} + \\ & + X_{\mathrm{O}_{2}} + \eta_{\mathrm{Hf}_{3}-\mathrm{O}_{3}}X_{\mathrm{Hf}_{3}} + X_{\mathrm{O}_{3}}) = x_{\mathrm{HfO}_{2}}, \end{split}$$

где, например, параметр $\eta_{H_{f_3}-O_2}$ обозначает энергию взаимообмена между гафниевой контактной точкой третьего компонента (HfO₂) и кислородной контактной точкой второго компонента (Y₂O₃). Решения X_i для каждого экспериментального состава, полученные методом последовательных приближений Ньютона—Рафсона, были подставлены в выражения (4) для избыточных химических потенциалов компонентов, которые для системы Sm₂O₃—Y₂O₃—HfO₂ были записаны в следующем виде:

$$\Delta \mu^{E}(\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}) =$$

$$= 2RT \ln \left[(X_{\mathrm{Sm}_{1}}X_{\mathrm{O}_{1}}) / (X_{\mathrm{Sm}_{1}}^{\mathrm{p}}X_{\mathrm{O}_{1}}^{\mathrm{p}}x_{\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}}^{\mathrm{p}}) \right],$$
(6)

$$\Delta \mu^{E}(Y_{2}O_{3}) = 2RT \ln \left[(X_{Y_{2}}X_{O_{2}}) / (X_{Y_{2}}^{p}X_{O_{2}}^{p}x_{Y_{2}O_{3}}^{2}) \right], \quad (7)$$

$$\Delta \mu^{E}(\text{HfO}_{2}) = 2RT \ln \left[(X_{\text{Hf}_{3}} X_{\text{O}_{3}}) / (X_{\text{Hf}_{3}}^{p} X_{\text{O}_{3}}^{p} x_{\text{HfO}_{2}}^{2}) \right]. (8)$$

Решения для индивидуальных компонентов, обозначенные в формулах (6)–(8) индексом "p", в данном случае оказалось возможным получить наиболее точно.

Далее описанную выше процедуру повторяли при варьировании энергий взаимообмена $\eta_{\mu\nu}$ для поиска минимума суммы квадратов отклонений $\Delta \mu_i^E$ от соответствующих экспериментальных

 $\Delta \mu_i$ от соответствующих экспериментальных значений. Таким образом, найденный набор параметров $\eta_{\mu\nu}$ позволяет найти решение системы уравнений (5) и получить оптимизированные термодинамические функции исследуемой системы согласно уравнениям (6)–(8).

Для интерполяции граничных бинарных систем необходимо решить соответствующую систему, состоящую из четырех уравнений. Однако анализ необходимой для расчетов точности вычислений показывает, что для выбранной конкретной модели система уравнений (5) не имеет существенных особенностей и легко решается в приближении предельно малой концентрации одного из компонентов. Таким образом, для решения двух существенно различающихся задач был использован один и тот же алгоритм расчета.

Как было отмечено выше, измерения активностей компонентов в бинарных системах являются более простой задачей, и объем экспериментальных данных для них, как правило, значительно больше, чем для многокомпонентных систем.

Для выяснения вопроса о корректности расчета термодинамических свойств трехкомпонентных систем по данным о равновесиях в соответствующих бинарных системах, на основе OPTAP в частности, предпринято данное исследование.

В настоящей работе с помощью вышеизложенного метода оптимизации сопоставлены:

– избыточная энергия Гиббса (ΔG^E) в системе Sm₂O₃–Y₂O₃–HfO₂, рассчитанная по экспериментальным величинам активности компонентов в системах Sm₂O₃–Y₂O₃, Sm₂O₃–HfO₂, Y₂O₃–HfO₂ (первый вариант), и

 $-\Delta G^E$ в этой же системе, рассчитанная с использованием значений активности компонентов, определенных ранее масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена (второй вариант).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изучение состава пара и определение активностей компонентов в образцах исследуемых систем $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-HfO_2$, $Y_2O_3-HfO_2$ и Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ выполнено масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена на масс-спектрометре МС-1301 (ионизирующее напряжение 25 В), предназначенном для изучения процессов испарения и термодинамических свойств труднолетучих веществ до температур 3000 К и детально описанном в работе [10]. Испарение образцов исследованных систем проводили из двойной вольфрамовой эффузионной камеры, нагреваемой электронным ударом. Температуру камеры измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемыми системами определяли методом сравнения ионных токов при использовании в качестве стандарта давления CaF₂.

Более подробное описание методики эксперимента приведено в работах [26, 27].

В первом варианте расчета при моделировании термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ интерполяцию концентрационных зависимостей избыточных химических потенциалов компонентов (уравнения (6)–(8)) проводили с использованием экспериментальных значений активности Sm_2O_3 в системах $Sm_2O_3-Y_2O_3$ и $Sm_2O_3-HfO_2$, а также величин активности Y_2O_3 и HfO_2 в системе $Y_2O_3-HfO_2$, определенных ранее [29] (табл. 1).

Во втором варианте расчета при моделировании термодинамических свойств системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ интерполяцию проводили по экспериментальным данным для концентрационных областей трехкомпонентной системы, в которых соотношение $x(Y_2O_3): x(HfO_2) = 1:1$ (образцы 1–4), 3:1 (образцы 5–8) и 1:3 (образцы 9–12), где x_i – мольная доля компонента i (табл. 2). Отметим, что содержание оксидов в исследуемых образцах (табл. 1 и 2), приведено по данным рент-геновского флуоресцентного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе в рассматриваемых бинарных системах масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена определена активность только одного из компонентов, величина второго была найдена по уравнению Гиббса—Дюгема. Во избежание внесения дополнительных погрешностей при определении искомых величин интерполяцию значений избыточных химических потенциалов компонентов проводили непосредственно по экспериментальным значениям избыточных химических потенциалов компонентов по уравнениям (6)—(8).

Значения активностей компонентов в исследуемых бинарных и трехкомпонентной системах (табл. 1, 2) определены при сильно различающихся температурах. Эти данные приведены к температуре 2500 К при допущении, что в рассматриваемом температурном интервале в пределах погрешности измерений в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена активности исследуемых компонентов не зависят от температуры.

Процесс оптимизации величин $\Delta \mu_i^E$ предполагает варьирование всех значений $\eta_{\mu\nu}$ в системе уравнений (4) согласно основным положениям ОРТАР [6–9]. Однако чтобы сопоставить результаты моделирования на основе ОРТАР для всех исследованных трехкомпонентных систем, содержащих Y₂O₃ и HfO₂, параметры $\eta_{\mu\nu}$, относящиеся к этим компонентам и их взаимодействию в бинарной системе Y₂O₃—HfO₂, были взяты из

Nº	Содержание оксидов в образцах (по анализу), мол. д.			Активности компонентов		Избыточный химический потенциал компонентов, кДж/моль, <i>T</i> = 2500 K	
	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	$a(Sm_2O_3), T = 2393 K$	$a({\rm HfO}_2), T = 2843 {\rm K}$	$-\Delta\mu^{E}(\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3})$	$-\Delta\mu^{E}(\mathrm{HfO}_{2})$
1	0.70	0.30	0	0.33	_	15.6	—
2	0.50	0.50	0	0.21	_	18.0	—
3	0.30	0.70	0	0.053	_	36.1	—
4	0.10	0.90	0	0.0067	-	56.2	—
5	0.50	0	0.50	0.19	-	20.1	—
6	0.33	0	0.67	0.021	-	57.3	—
7	0	0.20	0.50	-	0.528	_	8.6
8	0	0.30	0.40	-	0.343	_	14.8
9	0	0.50	0.20	-	0.10	—	33.5
10	0	0.60	0.10	_	0.052	—	42.4

Таблица 1. Экспериментальные значения активностей компонентов в системах $Sm_2O_3-Y_2O_3$ и $Sm_2O_3-HfO_2$, полученные в настоящей работе, и в системе $Y_2O_3-HfO_2$ по данным [29], использованные для оптимизации концентрационных зависимостей μ_i^E и построения функции ΔG^E в системе $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ на основе ОРТАР

Таблица 2. Активности и избыточные химические потенциалы Sm₂O₃ в образцах системы Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂

Nº	Содера (по рез	жание оксидов в об зультатам анализа),	$a(Sm_2O_3), T = 2202 V$	$-\Delta\mu^{E}(\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}),$	
	Sm ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	HfO ₂	I = 2393 K	кДж/моль, <i>I</i> = 2500 K
1	48.4	25.8	25.8	0.32	8.61
2	37.5	31.3	31.3	0.32	3.30
3	25.0	37.5	37.5	0.15	10.6
4	12.5	43.8	43.8	0.033	27.7
5	50.0	37.5	12.5	0.36	6.83
6	37.5	46.9	15.6	0.24	9.28
7	25.0	56.3	18.8	0.083	22.9
8	12.6	65.6	21.8	0.023	35.4
9	50.0	12.5	37.5	0.28	12.1
10	37.5	15.6	46.9	0.23	10.2
11	25.0	18.8	56.3	0.10	19.1
12	12.6	21.8	65.6	0.0099	52.9

работы [23], где они были определены по экспериментальным данным [26, 27].

Таким образом, значения энергий взаимообмена $\eta_{Hf_3-O_3}$, $\eta_{Y_2-O_2}$, $\eta_{Hf_3-O_2}$, $\eta_{Y_2-O_3}$ при расчетах системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ считались заданными величинами (как и ранее при расчетах систем

 $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и $La_2O_3-Y_2O_3-HfO_2)$, а остальные шесть параметров в системе уравнений (2) варьировались в процессе интерполяции. Оптимизированные величины энергий взаимообмена U^{AB} для связей A-O[B] с учетом атома B второй координационной сферы, полученные при расчетах по экспериментальным данным табл. 2 и экс-

Таблица 3. Энергии взаимообмена U^{AB} для связей A-O[B] с учетом второй координационной сферы, полученные при моделировании термодинамических свойств системы Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ по экспериментальным данным для трехкомпонентной и соответствующих бинарных систем (в квадратных скобках указан элемент второй координационной сферы)

	<i>U^{AB}</i> , кДж/моль			
Связи	трехкомпонентной системы	бинарных систем		
Sm–O[Sm]	137.3	143.7		
Sm–O[Y]	167.4	169.1		
Sm–O[Hf]	176.8	178.4		
Y–O[Sm]	172.6	189.3		
Hf–O[Sm]	140.4	154.3		
Y–O[Y]	178.4	178.4		
Y–O[Hf]	193.3	193.3		
Hf–O[Y]	159.8	159.8		
Hf–O[Hf]	145.3	145.3		

периментальным данным табл. 1, приведены в табл. 3. Сопоставление значений избыточных энергий Гиббса в системе $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2500 K, полученных при моделировании на основе ОРТАР с использованием описанных выше первого и второго подходов, показано на рис. 1.

На рис. 2 даны активности компонентов Sm_2O_3 (*1*), Y_2O_3 (*2*) и HfO_2 (*3*) в бинарных системах $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2500 K.

Таким образом, в результате проведенной в настоящей работе оптимизации значений активностей компонентов в бинарных системах $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$ на основе OPTAP получены значения, погрешность определения которых не превышает экспериментальной погрешности масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена.

На рис. 3 сопоставлены концентрационные зависимости избыточных химических потенциалов компонентов в системе Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2500 К, рассчитанные на основе ОРТАР с использованием двух описанных выше подходов. Следует отметить, что наибольшие расхождения с экспериментальными значениями при использовании данных только для бинарных систем Sm₂O₃-Y₂O₃, Sm₂O₃-HfO₂ и Y₂O₃-HfO₂ наблюдаются для области концентраций вблизи составов, лежащих на центральной секущей $x(Y_2O_3) : x(HfO_2) = 1$. Погрешности определения значений термодинамических величин при моделировании на основе ОРТАР с использованием двух описанных выше подходов при сопоставлении с экспериментальными данными для некоторых составов системы Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2500 К приведены в табл. 4. Наблю-



Рис. 1. Результаты моделирования избыточной энергии Гиббса в системе Sm₂O₃–H₂O₃–HfO₂ на основе OPTAP при температуре 2500 К: по экспериментальным данным для соответствующих бинарных систем (сплошные линии), а также изолинии, рассчитанные по экспериментальным данным для исследуемой трехкомпонентной системы (штриховые линии).



Рис. 2. Активности компонентов $Sm_2O_3(1)$, $Y_2O_3(2)$ и $HfO_2(3)$ в бинарных системах при температуре 2500 К. Сплошные кривые получены в результате оптимизации на основе OPTAP экспериментальных данных [29], отмеченных на графиках квадратами. Зависимости активностей компонентов, приведенные на частях (а), (б) пунктиром, получены по уравнению Гиббса–Дюгема. 4 – активность Y_2O_3 , определенная методом высокотемпературной масс-спектрометрии [29], 5 – активность Y_2O_3 , рассчитанная по уравнению Гиббса–Дюгема из зависимости соответствующих значений (штриховая линия), обозначенной 3.



Рис. 3. Избыточный химический потенциал оксида самария, рассчитанный на основе ОРТАР по данным для бинарных систем $Sm_2O_3-Y_2O_3$, $Sm_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$ (сплошные линии) и по данным для системы $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ (штриховые линии). Отношение концентраций $x(Y_2O_3) : x(HfO_2)$, выраженное в мольных долях, для приведенных сечений составляло соответственно 3 : 1 (*I*), 1 : 1 (*2*) и 1 : 3 (*3*). Точками обозначены экспериментальные значения, использованные для построения пунктирных кривых.

дается соответствие результатов моделирования на основе двух рассмотренных выше подходов в пределах, не превышающих экспериментальные погрешности определения активностей оксида самария масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проиллюстрированы потенциальные возможности обобщенной решеточной теории ассоциированных растворов для моделирования и термодинамического описания твердых растворов системы Sm₂O₃-Y₂O₃-HfO₂ при температуре 2500 К с использованием двух независимых подходов с привлечением экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена: по данным для трехкомпонентной системы и независимо для соответствующих бинарных систем. Рассмотренные подходы могут быть рекомендованы для включения в международные базы термодинамических данных и моделей при расчете высокотемпературных фазовых равновесий на основе подхода CALPHAD.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-03-00721.

Таблица 4. Относительные отклонения значений избыточных химических потенциалов компонентов в системе $Sm_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при температуре 2500 K, оптимизированных по экспериментальным данным для трехкомпонентной системы и соответствующих бинарных систем, по сравнению с экспериментальными значениями, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе

N⁰	$-\Delta\mu^{E}(\mathrm{Sm}_{2}\mathrm{O}_{3}),$	Отклонение от экспериментальных значений, %			
	T = 2500 K	трехкомпонентной системы	бинарных систем		
1	8.61	42	—		
4	27.7	49	—		
5	6.83	22	—		
6	9.28	51	—		
7	22.9	8.9	90		
8	35.4	20	54		
9	12.1	37	57		
10	10.2	23	—		
11	19.1	4.3	—		
12	52.9	54	5.6		

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Barker J.A.* // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 10. P. 1526.
- 2. Barker J.A., Smith F. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. № 3. P. 375.

https://doi.org/10.1063/1.1740077

- Куртынина Л.М., Смирнова Н.А., Андрукович П.Ф. // Химия и термодинамика растворов. Вып. 2. 1968. С. 43.
- Алексеева М.В., Зюнель К., Пиотровская Е.М. и др. // Вестник ЛГУ. 1985. № 11. С. 43.
- Goats J.R., Ott J.B., Snow R.L. et al. // J. Chem. Thermodyn. 1980. V. 12. № 5. P. 447. https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90058-0
- Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. и др. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 3. С. 285.
- Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. и др. // Физика и химия стекла. 1986. Т. 12. № 4. С. 385.
- 8. Шульц М.М., Иванов Г.Г., Столярова В.Л. // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1198.
- 9. Столярова В.Л., Иванов Г.Г., Шульц М.М. // ДАН СССР. 1989. Т. 305. № 2. С. 383.
- Stolyarova V.L. // Russ. Chem. Rev. 2016. V. 85. P. 60. https://doi.org/10.1070/RCR4549
- 11. *Stolyarova V.L.* // Calphad. 2019. V. 64. P. 258. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.12.013

- Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 4. С. 529. https://doi.org/10.1134/S1070363210040018
- Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. и др. // Журн. общ. химии. 2010. Т. 80. № 12. С. 1943. https://doi.org/10.1134/S1070363210120029
- 14. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шилов А.Л. // Журн. общ. химии. 2009. Т. 79. № 9. С. 1422. https://doi.org/10.1134/S1070363209090035
- Stolyarova V.L., Shilov A.L. // J. Non-Cryst. Solids. 2013. V. 366. P. 6. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.036
- 16. Stolyarova V.L., Shilov A.L., Lopatin S.I. et al. // Rapid Comm. Mass. Spectrom. 2014. V. 28. № 7. P. 801. https://doi.org/10.1002/rcm.6842
- Столярова В.Л., Лопатин С.И., Шугуров С.М. и др. // Тез. XIV Рос. конф. по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14). Казань, 2014.
- Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. // Glass Phys. Chem. 2015.V. 41. № 3. P. 247. https://doi.org/10.1134/S1087659615030074
- 19. Golubkov V.V., Onushchenko P.A., Stolyarova V.L. // Glass Phys. Chem. 2013. V. 39. № 6. P. 624. https://doi.org/10.1134/S1087659613060059
- Golubkov V.V., Stolyarova V.L. // Glass Phys. Chem. 2011. V. 37. № 3. P. 252. https://doi.org/10.1134/S1087659611030047
- 21. Golubkov V.V., Stolyarova V.L. // Glass Phys. Chem. 2006. V. 32. № 3. P. 287. https://doi.org/10.1134/S1087659606030059
- Shilov A.L., Stolyar S.V., Stolyarova V.L. et al. // Glass Technol.: Eur. J. Glass Sci. Technol. A. 2019. V. 60. № 4. P. 105. https://doi.org/10.13036/17533546.60.4.016
- Shilov A.L., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. et al. // JAL-COM. 2019. V. 791. P. 1207. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.182
- 24. Ворожцов В.А., Шилов А.Л., Столярова В.Л. // Журн. общ. химии. 2019. Т. 89. № 3. С. 452. https://doi.org/10.1134/S1070363219030186
- Shilov A.L., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al. // Calphad. 2019. V. 65. P. 165. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.03.001
- Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al. // Rapid Comm. Mass. Spectrom. 2017. V. 31. P. 538. https://doi.org/10.1002/rcm.7809
- Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I. et al. // Rapid Comm. Mass. Spectrom. 2017. V. 31. P. 1137. https://doi.org/10.1002/rcm.7892
- Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A. et al. // Rapid Comm. Mass. Spectrom. 2018. V. 32. P. 686. https://doi.org/10.1002/rcm.8081
- 29. *Белов А.Н., Семенов Г.А. //* Журн. физ. химии. 1985. Т. 59. С. 589.