

ПРОЦЕССЫ ПАРООБРАЗОВАНИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SrO–ZrO₂ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 2023 г. С. И. Лопатин^{1,2,*}, В. Л. Столярова^{1,2}, А. В. Федорова^{1,2}, А. А. Селютин²

¹ Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук,
наб. Макарова 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступило в редакцию 19 сентября 2023 г.

После доработки 13 ноября 2023 г.

Принято к печати 13 ноября 2023 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства системы SrO–ZrO₂. Испарение исследуемых образцов проводили из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены состав и парциальные давления молекулярных форм пара в интервале температур 1975–2800 К. Получены величины активностей SrO и ZrO₂, а также энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса при содержании оксида стронция от 45 до 90 мол% при 1940 К и от 10 до 45 мол% SrO при 2123 К. Установлено, что при указанных температурах в системе SrO–ZrO₂ наблюдаются незначительные отрицательные отклонения от идеального поведения.

Ключевые слова: испарение, термодинамика, система оксид стронция–оксид циркония, высокотемпературная масс-спектрометрия

DOI: 10.31857/S0044460X23120168, **EDN:** ODPXIH

Изучение высокотемпературного поведения керамики, содержащей оксиды стронция и циркония и, особенно процессов испарения и термодинамических свойств, представляет значительный интерес для разработки составов многокомпонентной керамики для ловушек расплава активной зоны ядерного реактора [1–3], а также при комплексном рассмотрении безопасной работы различных ядерных энергетических циклов [4] с целью как предотвращения тяжелых аварий на АЭС, так и ликвидации их последствий.

Неоднократно показано, что ZrO₂ при повышении температуры имеет ряд полиморфных превращений [5]. В нормальных условиях диоксид циркония существует в моноклинной форме. При повышении температуры моноклинная структура переходит в тетрагональную при температуре 1433 К. Моноклинно-тетрагональный переход сопровож-

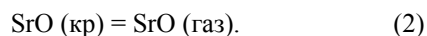
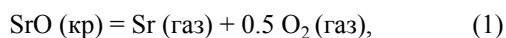
дается эндотермическим эффектом, полностью обратим и протекает с разрушительным изменением объема, препятствуя изготовлению и применению изделий из чистого диоксида циркония. Сохранить тетрагональную фазу путем закалки не удастся. Высокотемпературная кубическая форма нестабильна, и при охлаждении наблюдается переход через тетрагональную модификацию в моноклинную. Добавление 9 мол% оксида иттрия позволило стабилизировать стабильную кубическую форму диоксида циркония, не испытывающую полиморфных превращений. Кубическая модификация ZrO₂ может быть успешно стабилизирована и другими оксидами редкоземельных элементов с кубической структурой, а также оксидами щелочноземельных элементов. При достаточно высоких температурах твердые растворы на основе ZrO₂ и стабилизирующих оксидов распадаются. Как не-

однократно показано, одним из факторов, обуславливающих этот процесс, является изменение химического состава стабилизированной керамики вследствие более высокой летучести стабилизирующих оксидов и их избирательного испарения [6]. Керамика на основе цирконата стронция обладает рядом ценных свойств: высокой температурой плавления в интервале 2919–3073 К в зависимости от содержания SrO, высокой коррозионной устойчивостью, электроизоляционными свойствами при высоких температурах и используется как огнеупорный материал, а также в сверхпроводящих композиционных материалах, как составляющая в производстве радиодеталей и пьезотехнике.

Изучение процессов испарения и термодинамических свойств системы SrO–ZrO₂ представляется весьма актуальным, принимая во внимание широкий спектр применения и эксплуатации оксидной керамики, содержащей оксиды стронция и циркония, при высоких температурах.

Фазовая диаграмма системы SrO–ZrO₂ изучена неоднократно [7–14]. В конденсированной фазе установлено образование четырех соединений: SrZrO₃, Sr₂ZrO₄, Sr₃Zr₂O₇ и Sr₄Zr₃O₁₀. Область твердого раствора существует в интервале концентраций от SrZrO₃ до ZrO₂ вплоть до температуры 2568 К. Показано, что цирконат стронция SrZrO₃ термически устойчив, и плавится при 2919±20 К [8].

Согласно данным, систематизированным в монографии [15], летучести индивидуальных оксидов, образующих систему SrO–ZrO₂, значительно различаются. В интервале температур 1500–2000 К оксид стронция переходит в пар согласно уравнениям (1) и (2).



Следует отметить, что относительное содержание SrO в газовой фазе невелико и зависит от температуры и условий испарения. Согласно справочному изданию [16], в нейтральных условиях испарения зависимость парциальных давлений атомарного стронция и SrO описываются уравнениями (3) и (4).

$$\lg p (\text{Sr, Pa}) = -25549/T + 11.49, \quad (3)$$

$$\lg p (\text{SrO, Pa}) = -28517/T + 12.43. \quad (4)$$

При испарении в слабо восстановительных условиях (испарение вольфрамовых камер) зависимости парциальных давлений атомарного стронция и SrO над индивидуальным оксидом стронция описываются уравнениями (5) и (6) соответственно [17].

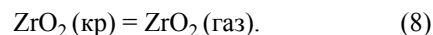
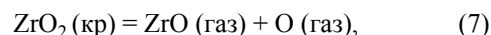
1733–1951 К:

$$\log p (\text{Sr, Pa}) = -\frac{21839 \pm 547}{T} + (11.35 \pm 0.30), \quad (5)$$

1951–2194 К:

$$\log p (\text{SrO, Pa}) = -\frac{29997 \pm 1526}{T} + (12.59 \pm 0.72). \quad (6)$$

Диоксид циркония переходит в пар согласно уравнениям (7) и (8) [13], начиная с температуры порядка 2700 К.



Впервые методом высокотемпературной масс-спектрометрии испарение цирконата стронция при температуре 2130 К было выполнено в работе [18], однако полного термодинамического высокотемпературного описания системы SrO–ZrO₂ проведено не было. Именно поэтому на основании изложенного выше, целью настоящей работы явилось изучение процессов испарения рассматриваемой системы, а также определение парциальных давлений молекулярных форм пара и термодинамических свойств в системе SrO–ZrO₂ при высоких температурах.

Исследуемые образцы системы SrO–ZrO₂ синтезированы традиционным твердофазным методом. В качестве исходных реагентов были выбраны SrCO₃ (99.9% ОСЧ, Россия) и ZrO₂ (99.9% ОСЧ, Россия). Необходимые количества исходных веществ для получения заданных составов системы SrO–ZrO₂ гомогенизировали в течение 1 ч в агатовой ступке в среде этилового спирта. Полученную смесь спрессовывали в таблетки при помощи пресс-формы из органического стекла и прокаливали в следующем температурном режиме: 1073 К в течение 10 ч, затем при 1373 К в течение 10 ч и в заключение 1773 К в течение 20 ч до постоянства

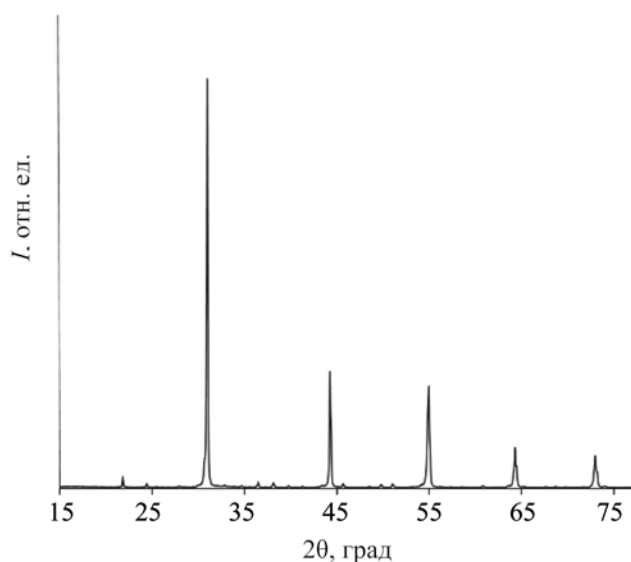


Рис. 1. Дифрактограмма образца системы SrO–ZrO₂, содержащего 50 мол% SrO–50 мол% ZrO₂.

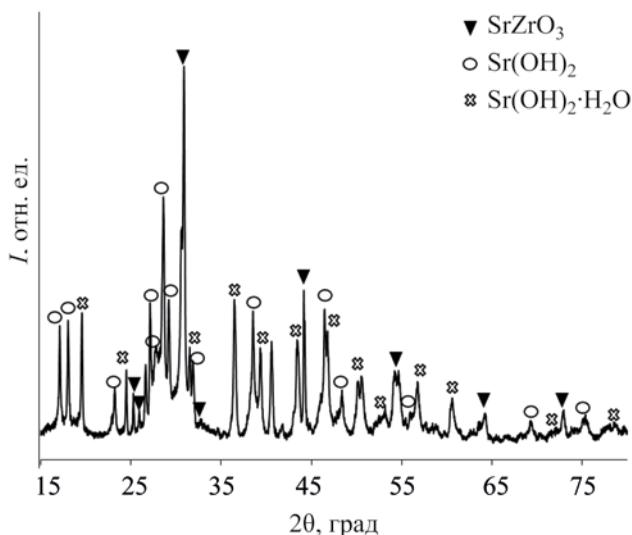


Рис. 2. Дифрактограмма образца системы SrO–ZrO₂, содержащего 90 мол% SrO–10 мол% ZrO₂.

фазового состава. Прокаливание образцов проводили при атмосферном давлении в высокотемпературной печи Nabertherm HTC 03/15 (Германия) с контроллером B180. Образцы охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии. На рис. 1 приведена дифрактограмма образца системы SrO–ZrO₂, содержащего 50 мол% SrO. Зарегистрированные дифракционные максимумы в исследованном образце соответствуют фазе SrZrO₃ [*Pbnm*, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-080-6845] согласно данным работ [19, 20].

На рис. 2 приведена дифрактограмма образца системы SrO–ZrO₂, содержащего 90 мол% SrO. Необходимо отметить, что дифракционная картина этого образца, соответствует дифрактограмме многофазного образца, причем дифракционные максимумы основной фазы соответствуют кристаллической фазе SrZrO₃ [*P213*, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 01-074-2231]. Кроме этой фазы, в образце присутствуют также фазы гидроксоформ Sr(OH)₂ [*Pbnm*, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 00-027-0847] и Sr(OH)₂·H₂O [*Pb21m*, ICDD (PDF-2 Release 2020 RDB) 00-028-1222], которые могли образоваться при взаимодействии с влагой воздуха на поверхности образца во время его подготовки и

проведения измерения. Дифракционных максимумов исходных веществ обнаружено не было.

В масс-спектре пара над индивидуальным SrO в интервале температур 1500–1860 К найдены только ионы Sr⁺ с энергией появления 5.8 эВ. Полученная величина энергии появления Sr⁺ в пределах погрешности измерений совпала с энергией ионизации атомарного стронция [21]. При более высокой температуре, начиная с 1900 К, в масс-спектре пара над оксидом стронция также идентифицированы ионы SrO⁺, WO₃⁺ и WO₂⁺ с энергиями появления 7.1, 11.9 и 9.7 эВ соответственно. Анализ масс-спектров пара над оксидом стронция, характер зависимости величин ионных токов Sr⁺ и SrO⁺ от температуры, а также энергии появления указанных ионов позволяют утверждать, что при нагревании монооксида стронция в пар преимущественно переходят атомарный стронций и кислород. При более высоких температурах, начиная с 1900 К, в паре над SrO присутствуют оксид стронция и оксиды вольфрама, являющиеся продуктами взаимодействия SrO с материалом камеры. Измерение зависимости интенсивности ионного тока Sr⁺ в масс-спектре пара над индивидуальным оксидом стронция от температуры в интервале 1504–1840 К и определение абсолютных

величин парциального давления стронция $p(\text{Sr})$, полученных методом сравнения ионных токов по уравнению (9), позволило получить зависимость парциального давления атомарного стронция над оксидом стронция от температуры по уравнению (10).

$$\log p(\text{Sr}, \text{Pa}) = -\frac{19822 \pm 7447}{T} + (11.40 \pm 0.46). \quad (9)$$

$$p_i = \frac{p_2 I_1 T_1 \sigma_2 \gamma_2 a_2}{I_2 T_2 \sigma_1 \gamma_1 a_1}, \quad (10)$$

Здесь p_i – парциальное давление i -той молекулярной формы пара, I_i – интенсивность i -того ионного тока, T – температура (К), σ_i – сечение ионизации i -той молекулярной формы пара, фактор γ_i представляет собой средний эффективный коэффициент конверсии на первом электроде вторично-электронного умножителя, коэффициент a_i позволяет учесть изотопное распределение соответствующего иона, индексы 1 и 2 относятся к образцу и стандарту.

При определении парциального давления атомарного стронция в качестве стандарта давления использовали рекомендованное ИЮПАК серебро [22]. Сечения ионизации стронция и серебра были взяты из [23] и равны соответственно 12.91×10^{-16} и $5.05 \times 10^{-16} \text{ см}^2$.

В масс-спектре пара над системами 90 мол% SrO–10 мол% ZrO₂ и 50 мол% SrO–50 мол% ZrO₂, начиная с температуры 1900 К, идентифицирован ион Sr⁺ с энергией появления 5.8 эВ. При повышении до рабочей температуры 1970 К интенсивность ионного тока Sr⁺ сначала повышалась, а при изотермической выдержке начинала понижаться. После того, как величина ионного тока Sr⁺ уменьшалась до уровня фона, температура была повышена до 2170 К. При этом в масс-спектре пара над исследуемыми системами снова появлялся ион Sr⁺, интенсивность которого медленно снижалась. При повышении температуры до 2400 К в масс-спектре пара над исследуемым образцом дополнительно появлялся ион SrO⁺ с энергией появления 7.1 эВ. После того, как интенсивности ионных токов Sr⁺ и SrO⁺ снизились до уровня фона температуру повысили до 2600 К. При этом ионы Sr⁺ и

SrO⁺ не идентифицированы, а в масс-спектре пара над изучаемым образцом найдены ионы ZrO⁺ и ZrO₂⁺ с энергиями появления 6.2 эВ и 9.6 эВ, соответственно. Парциальные давления молекулярных форм пара над исследуемыми образцами системы SrO–ZrO₂ были определены методом сравнения ионных токов по уравнению (9). В качестве стандарта давления использовано серебро [22]. При определении парциального давления атомарного стронция сечения ионизации стронция и серебра взяты согласно данным [23]. Сечения ионизации монооксидов стронция и циркония вычисляли в соответствии с рекомендациями, предложенными в работе [24]. При этом $\sigma(\text{MO})/\sigma(\text{M}) = 0.65$, а при вычислении сечения ионизации ZrO₂ было принято соотношение $\sigma(\text{MO}_2)/\sigma(\text{MO}) = 0.50$ [24].

В паре над исследуемой системой присутствует кислород, парциальное давление которого экспериментально определить, к сожалению, не представлялось возможным. Это связано, с одной стороны, как известно, с наличием кислорода в остаточных газах масс-спектрометра. С другой стороны, это вызвано тем, что кислород, пролетая область ионизации, не конденсируется на холодных частях масс-спектрометра и не перекрывается заслонкой, отделяющей полезный сигнал от фонового. В связи с этим парциальное давление кислорода было рассчитано согласно стехиометрии реакций (1), (7) по уравнению (11), как было предложено ранее [25].

$$p(\text{O}_2) = 0.5 p(\text{Sr}) \sqrt{\frac{M(\text{O}_2)}{M(\text{Sr})}}. \quad (11)$$

Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над системой SrO–ZrO₂ от времени испарения и температуры представлены на рис. 3, 4.

Различие летучестей оксидов стронция и циркония в изотермических условиях приводит к тому, что в результате изотермической выдержки исследуемого образца наблюдается избирательное испарение оксида стронция из конденсированной фазы исследуемой системы, сопровождающееся уменьшением парциальных давлений стронция и

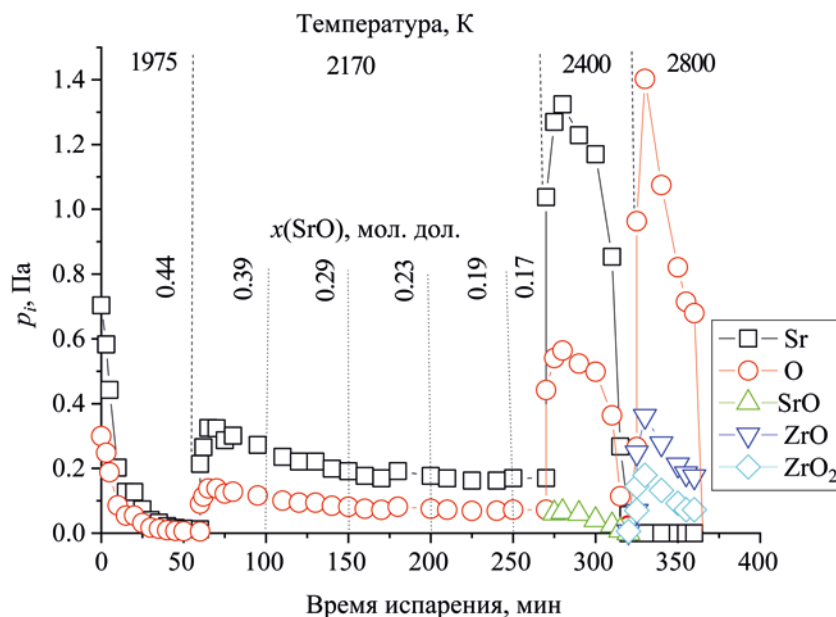


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы SrO-ZrO_2 , содержащим 90 мол% от времени испарения и температуры.

кислорода. Сосуществования в газовой фазе продуктов диссоциации оксида стронция и циркония в изученном температурном интервале над исследуемой системой не наблюдалось. Таким образом, при испарении изученных образцов показано, что в процессе испарения мольная доля SrO постепен-

но уменьшается, а мольная доля ZrO_2 повышается. Необходимо отметить, что при температурах, при которых оба оксида будут присутствовать в паре, парциальные давления продуктов диссоциации оксида стронция будут значительно превышать кнудсеновский предел измерений (13 Па). При этом будет нарушаться режим молекулярного истечения, а определение парциального давления атомарного стронция по уравнению (9) станет некорректным. Именно по этим причинам испарение образцов с содержанием легколетучего оксида стронция, равным 50 и 90 мол%, выполнено сначала при температуре 1970 К, а после уменьшения парциального давления атомарного стронция до уровня фона при подъеме температуры до 2123 К при полном удалении оксида стронция из исследуемого образца. Таким образом, при полном избирательном испарении оксида стронция из изученных образцов конденсированная фаза постепенно проходит весь концентрационный интервал исследуемой системы от 10 до 90 мол% SrO . Отметим, что брутто-состав конденсированной фазы системы SrO-ZrO_2 был найден из графика зависимости интенсивности ионного тока Sr^+ от времени полного испарения, согласно методу, предложенному Сидоровым с сотр. [26].

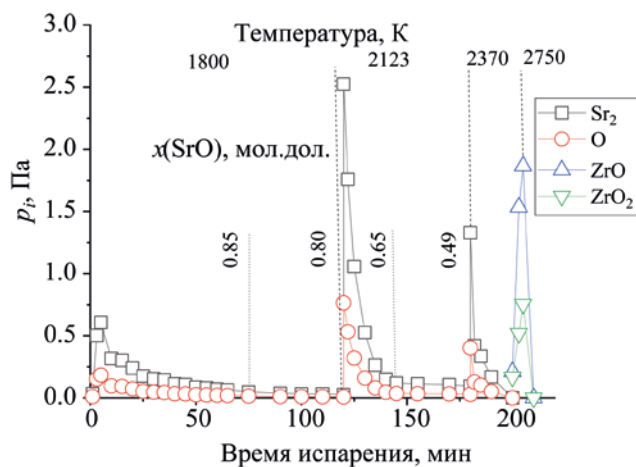


Рис. 4. Зависимость парциальных давлений молекулярных форм пара над образцом системы SrO-ZrO_2 , содержащим 50 мол% SrO , от времени испарения и температуры.

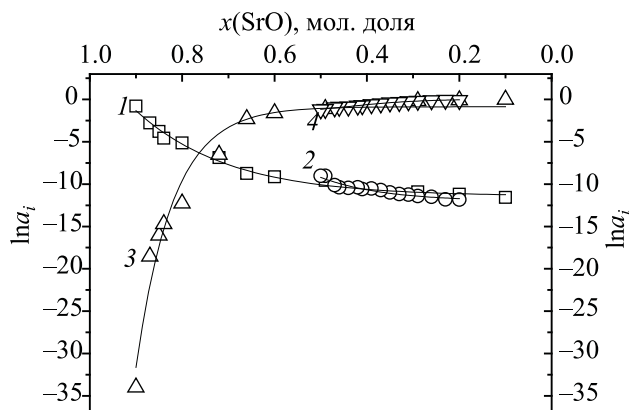


Рис. 5. Зависимость натурального логарифма активностей SrO и ZrO₂ в системе SrO–ZrO₂ при 1970 (1 – SrO, 3 – ZrO₂) и 2123 К (2 – SrO, 4 – ZrO₂).

Используя полученные данные о парциальных давлениях атомарного стронция над изученной системой SrO–ZrO₂ и индивидуальным оксидом стронция, рассчитаны активности SrO (a_i) согласно соотношению (12) в соответствии с уравнением реакции (1), характеризующим испарение оксида стронция.

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p^{1.5}(\text{Sr})}{p_0^{1.5}(\text{Sr})}. \quad (12)$$

Здесь нижний индекс «0» относится к индивидуальному оксиду стронция.

Для полного термодинамического описания системы SrO–ZrO₂ необходимо определить величины активности диоксида циркония. При температуре 1970 К, согласно фазовой диаграмме, в исследуемой системе [8] в области концентраций от 50 до 90 мол% SrO находятся области сосуществования нескольких фаз, а в концентрационной области от 10 до 50 мол% SrO при температуре 2123 К сосуществуют SrZrO₃ и ZrO₂. В гетерогенной области составов парциальное давление атомарного стронция и соответствующая ему интенсивность ионного тока Sr⁺ должна быть постоянной. Зависимость интенсивности ионного тока Sr⁺ при постоянной температуре постоянно снижалась. Это характерно для существования области непрерывных твердых растворов. В рамках до-

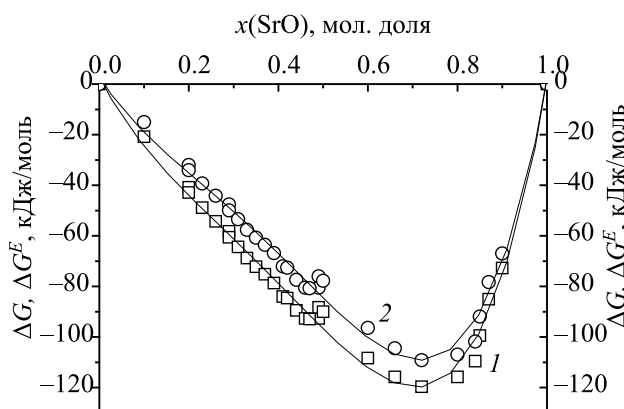


Рис. 6. Зависимость энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в системе SrO–ZrO₂ при 2123 К: 1 – ΔG , 2 – ΔG^E .

пущения о существовании непрерывных твердых растворов активность диоксида циркония была оценена по уравнению Гиббса–Дюгема, уравнение (13) при 1970 и 2123 К. В рамках именно этого допущения были также оценены величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса.

$$\log a(\text{ZrO}_2) = - \int_{x_1(\text{SrO})=x_1(\text{SrO})}^{x_2(\text{SrO})=x_2(\text{SrO})} \frac{x(\text{SrO})}{x(\text{ZrO}_2)} d \log a(\text{SrO}). \quad (13)$$

Полученные зависимости натурального логарифма активностей SrO и ZrO₂ в системе SrO–ZrO₂ в зависимости от температуры приведены на рис 5.

Величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса в исследуемой системе найдены из соотношений (14), (15).

$$\Delta G = RT[x(\text{SrO}) \ln a(\text{SrO}) + x(\text{ZrO}_2) \ln a(\text{ZrO}_2)], \quad (14)$$

$$\Delta G^E = RT[x(\text{SrO}) \ln \gamma(\text{SrO}) + x(\text{ZrO}_2) \ln \gamma(\text{ZrO}_2)]. \quad (15)$$

Здесь x_i – мольная доля компонента i . Определенные значения энергии Гиббса и избыточной энергии Гиббса в системе SrO–ZrO₂ приведены на рис. 6. Следует отметить, что положение минимума энергий Гиббса, отвечающего составу 70 мол% SrO в пределах погрешности измерений находится

в соответствии с данными работы [13], в которой зависимость ΔG в исследуемой системе была получена при 1673 К.

Найденные в настоящей работе значения термодинамических свойств системы SrO-ZrO_2 при 1970 и 2123 К свидетельствуют об отрицательных отклонениях от идеального поведения.

Изученный образец системы SrO-ZrO_2 , содержащий 50 мол% SrO , представлял собой цирконат стронция SrZrO_3 . В интервале температур 1844–1989 К была найдена зависимость парциального давления атомарного стронция над SrZrO_3 согласно уравнению (16).

$$\log p(\text{Sr, Pa}) = -\frac{19737 \pm 1727}{T} + (9.27 \pm 0.90). \quad (16)$$

Таким образом, в результате проведенного исследования методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы испарения в системе SrO-ZrO_2 в температурном интервале 1970–2800 К. Установлено, что в изотермических условиях различие летучестей оксидов, образующих рассматриваемую систему, приводит к полному избирательному испарению оксида стронция из конденсированной фазы. Показано, что в изученном температурном интервале в системе SrO-ZrO_2 наблюдаются отрицательные отклонения от идеального поведения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования выполняли на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение индивидуального оксида стронция и образцов системы SrO-ZrO_2 выполнено из двойной вольфрамовой однотемпературной эффузионной камеры, позволяющей работать в режиме дифференциальной масс-спектрометрии. Соотношение площадей эффузии и испарения эффузионных камер не превышало 0.01. Нагрев блока камер осуществлялся электронной бомбардировкой, температура измерялась оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале 1500–2800 К. В измеренную величину температуры вводили поправку на поглощение стеклом окна вакуумной системы масс-спектрометра. Энергии появления ионов в масс-спектрах пара над исследуемой си-

стемой определены методом исчезающего ионного тока. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF_2 [16].

Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Bruker D2 Phaser с медным катодом ($\text{Cu}_{K\alpha 1,2}$ -излучение, напряжение 30 кВ). Идентификация порошкограмм выполнена с использованием базы PDF-2. Рентгенофазовый анализ образцов проведен в Ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лопатин Сергей Игоревич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

ФИНАНСОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 23-13-00254).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

В.Л. Столярова является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Пат. RU 2192053 С 1 (2002); Gusarov V.V., Almyashev V.I., Stolyarova V.L., Khabensky V.B., Beshta S.V., Granovsky V.S., Aniskevich Yu.N., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sayenko I.V., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Salagina G.N., Stern E.A. Pat. 2192053 С 1 (2002).
2. Гусаров В.В., Альмяшев В.И., Столярова В.Л., Хабенский В.Б., Бешта С.В., Грановский В.С., Анискевич Ю.Н., Крушинов Е.В., Витоль С.А., Саенко И.В., Сергеев Е.Д., Петров В.В., Тихомиров В.А., Мигаль В.П., Можжерин В.А., Сакулин В.Я., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Штерн Е.А. Пат. RU 2212719 С 2 (2003); Gusarov V.V., Almyashev V.I., Stolyarova V.L., Khabensky V.B., Beshta S.V., Granovsky V.S.,

- Aniskevich Yu.N., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sayenko I.V., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Salagina G.N., Stern E.A. Pat. RU 2212719 C 2 (2003).
3. Gusarov V.V., Khabensky V.B., Stolyarova V.L., Beshta S.V., Granovsky V.S., Almyashev V.I., Krushinov E.V., Vitol S.A., Sergeev E.D., Petrov V.V., Tikhomirov V.A., Bezlepkin V.V., Kukhtevich I.V., Aniskevich Yu.N., Sayenko I.V., Migal V.P., Mozherin V.A., Sakulin V.Ya., Novikov A.N. Pat. 118445 (2007). Finland.
 4. Столярова В.Л., Шилов А.Л., Соколова Т.В., Курата М., Коста Д. // Усп. хим. 2023. Т. 92. № 5. RCR5059; Stolyarova V.L., Shilov A.L., Sokolova T.V., Kurata M., Costa D. // Russ. Chem. Rev. 2023. Vol. 92. N 5. P. RCR5059. doi 10.57634/RCR5059
 5. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник / Под ред. Н.А. Торопова. Л.: Наука, 1969. Вып. 2. 372 с.
 6. Семенов Г.А., Белов А.Н. В кн.: Химия силикатов и оксидов. Л.: Наука, 1982. С. 211.
 7. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Справочник / Под ред. Ф.Я. Галахова. Л.: Наука, 1985. Вып. 5. 384 с.
 8. Noguchi T., Okubo T., Yonemochi O. // J. Am. Ceram. Soc. 1969. Vol. 52. P. 178. doi 10.1111/j.1151-2916.1969.tb13360.x
 9. Smith D.K., Cline C.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1962. Vol. 45. N 5. P. 249. doi 10.1111/j.1151-2916
 10. Wolten G.M. // J. Am. Ceram. Soc. 1963. Vol. 46. N 9. P. 418. doi 10.1111/j.1151-2916.1963.tb11768.x
 11. Hubert J. // Rev. Int. Hautes. Temper. Refract. 1974. Vol. 11. N 4. P. 253.
 12. Stubican V.S., Ray S.P. // J. Am. Ceram. Soc. 1977. Vol. 60. N 11-12. P. 534. doi 10.1111/j.1151-2916.1977.tb14100.x
 13. Gong W., Xie Y., Zhao Z., Li Y., Navtotsky A. // J. Am. Ceram. Soc. 2020. Vol. 103. N 2. P. 1425. doi 10.1111/jace.16812
 14. Dash S., Sood D.D., Prasad R. // J. Nucl. Mater. 1996. Vol. 228. N 1. P. 83. doi 10.1016/0022-3115(95)00199-9
 15. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
 16. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982.
 17. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Polyakova I.G., Balabanova E.A. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2022. Vol. 36. N 12. P. e9298. doi 10.1002/rcm.9298
 18. Белов А.Н., Лопатин С.И., Семенов Г.А. // Тезисы докл. Всесоюзн. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов». Л.: Наука, 1982. С. 19.
 19. Fujimori H., Kakihana M., Ioku K., Goto S., Yoshimura M. // J. Chem. Soc. Japan. 2004. Vol. 112. N 4. P. 189. doi 10.2109/jcersj.112.189
 20. Grube M., Martin D., Weber W.M., Mikolajick T., Riechert H. // J. Appl. Phys. 2013. Vol. 113. 224107. doi 10.1063/1.4811226
 21. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 1.
 22. Paule R.C., Mandel J. // Pure Appl. Chem. 1972. Vol. 31. N 3. P. 397. doi 10.1351/pac197231030395
 23. Mann J.B. // J. Chem. Phys. 1967. Vol. 46. N 5. P. 1646. doi 10.1063/1.1840917
 24. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. Vol. 77. P. 683. doi 10.1351/pac200577040683
 25. Zeifert P.L. In: High Temperature Technology / Ed. I.E. Kempbell. New York: John Wiley, 1956. P. 485.
 26. Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Масс-спектральные термодинамические исследования. М.: МГУ, 1985. 208 с.

Vaporization Processes and Thermodynamic Properties of the SrO–ZrO₂ System at High Temperatures

S. I. Lopatin^{a,b,*}, V. L. Stolyarov^{a,b}, A. V. Fedorova^{a,b}, and A. A. Selyutin^b

^a *I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia*

^b *St. Petersburg University, St. Petersburg, 199034 Russia*

^{*}*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru*

Received September 19, 2023; revised November 13, 2023; accepted November 13, 2023

Vaporization processes and thermodynamic properties of the SrO–ZrO₂ system in the concentration range from 10 to 90 mol% SrO were studied by high-temperature differential mass spectrometry. Evaporation of the studied samples were carried out from tungsten Knudsen effusion cell. Partial pressures of vapor species in the temperature range of 1975–2800 K were determined. The values of SrO and ZrO₂ activities, as well as Gibbs energies and excess Gibbs energies in the composition range from 90 to 45 mol% SrO were obtained at the temperature of 1940 K and from 45 to 10 mol% SrO at the temperature of 2123 K. It is established that in the SrO–ZrO₂ system minor negative deviations from ideal behavior are observed.

Keywords: evaporation, thermodynamics, strontium oxide-zirconium oxide system, high-temperature mass spectrometry