

ОКСИД САМАРИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ. СУБЛИМАЦИЯ И ТЕРМОДИНАМИКА

© 2020 г. В. Л. Столярова*, В. А. Ворожцов, С. И. Лопатин, С. М. Шугуров

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9,
Санкт-Петербург, 190034 Россия
*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 13 декабря 2019 г.

После доработки 13 декабря 2019 г.

Принято к печати 18 декабря 2019 г.

Методом высокотемпературной масс-спектрометрии изучены процессы испарения и термодинамические свойства оксида самария в интервале температур 2265–2668 К. Определены энтальпия испарения Sm_2O_3 и энтальпия образования газообразного монооксида самария при 298 К. Получены зависимости парциальных давлений SmO и Sm над Sm_2O_3 от температуры в указанном интервале.

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

DOI: 10.31857/S0044460X20050194

Оксид самария наряду с другими редкоземельными оксидами – незаменимый компонент специальных стекол, керамики, люминофоров и высокотемпературных защитных покрытий, востребованных в авиационной и космической технике. Потенциально возможно использования керамики с оксидами самария и гафния при выборе материалов для литья лопаток газотурбинных двигателей с использованием жаропрочных сплавов [1, 2] и для получения перспективных термобарьерных покрытий нового поколения [3, 4]. Однако при высоких температурах до 3000 К области эксплуатации указанных выше материалов, включающих оксид самария, могут в значительной степени лимитироваться протеканием селективных процессов испарения компонентов, приводящих к изменению совокупности физико-химических свойств.

Этим продиктована необходимость проведения исследования с целью получения достоверной информации о процессах испарения и термодинамических свойствах оксида самария при высоких температурах. Решение указанной задачи выполнено нами методом высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена.

При комнатной температуре Sm_2O_3 характеризуется двумя полиморфными модификациями: низкотемпературной моноклинной (В) и термодинамически стабильной кубической (С) [5, 6]. Переход из кубической модификации в моноклинную протекает при 900 К, энтальпия этого перехода составляет 6 ± 3 кДж/моль [6]. Согласно принятым в настоящее время данным [6], стандартная энтальпия образования ($\Delta_f H^\circ$) моноклинной и кубической модификаций Sm_2O_3 равна -1823.0 ± 4.0 и -1826.8 ± 4.8 кДж/моль соответственно.

Стандартную энтальпию образования газообразного монооксида самария определяли неоднократно. В температурном интервале 2333–2499 К измерена энтальпия реакции (1) [7].



Величина $\Delta_f H^\circ(\text{SmO}, \text{газ}, 298 \text{ К})$ также была получена при измерении констант равновесия газофазных реакций с участием SmO [8, 9]. Имеющиеся в литературе данные о величине стандартной энтальпии образования газообразного оксида SmO систематизированы в таблице [6–9].

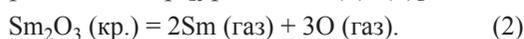
При испарении оксида самария Sm_2O_3 в температурном интервале 2250–2500 К в масс-спектре пара нами идентифицированы ионы SmO^+ и Sm^+ .

Стандартные энтальпии образования SmO (газ)

T, K	Реакция	$\Delta_r H(298),$ кДж	$-\Delta_r H(298),$ кДж/моль	Ссылка
2333–2499	$Sm_2O_3 (кр.) = 2 SmO (газ) + O (газ)$	1839.1	113.6	[7]
2265–2668	$Sm_2O_3 (кр.) = 2 SmO (газ) + O (газ)$	1884 ± 81	94 ± 41	^a
2360–2500	$Sm (газ) + YO (газ) = SmO (газ) + Y (газ)$	135.2	170.9	[7]
2155–2485	$Sm (газ) + NO_2 (газ) = SmO (газ) + NO (газ)$	–	116.6	[8]
2087–2298	$Al (газ) + SmO (газ) = AlO (газ) + Sm (газ)$	3.5	109.0	[9]
2110–2295	$Al(газ) + SmO (газ) = AlO (газ) + Sm (газ)$	2.6	101.6	[9]
Рекомендованные величины			105.3 ± 8.0	[6]
			117 ± 17	[11]

^a Данные, полученные в настоящей работе.

В указанном температурном интервале соотношение величин ионных токов SmO^+ и Sm^+ зависит от температуры. Для определения молекулярных предшественников в масс-спектре пара над Sm_2O_3 были определены энергии появления этих ионов методом исчезающего ионного тока с использованием золота в качестве стандарта [10]. Полученные величины для SmO^+ (5.0 эВ) и Sm^+ (5.2 эВ) в пределах погрешности измерений ± 0.3 эВ соответствуют энергии ионизации SmO и атомарного самария соответственно [10]. Это позволяет утверждать, что в изученном температурном интервале Sm_2O_3 переходит в пар [уравнения (1), (2)].



Определение зависимостей интенсивности ионных токов SmO^+ и Sm^+ от температуры и измерение парциальных давлений молекулярных форм пара SmO и Sm методом полного изотермического испарения позволили получить зависимости парциальных давлений монооксида самария и атомарного самария от температуры в интервале 2265–2668 К [уравнения (3) и (4) соответственно].

$$\log p(SmO, Па) = -\frac{30544 \pm 1413}{T} + (12.42 \pm 0.08), \quad (3)$$

$$\log p(Sm, Па) = -\frac{30360 \pm 1872}{T} + (11.84 \pm 0.08). \quad (4)$$

При 2466 К соотношение парциальных давлений $p(SmO)/p(Sm)$ равно 3.2. Величина энтальпии реакции (1) найдена по уравнению (5).

$$\frac{\partial \ln K_p(T)}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\Delta_r H^\circ(T)}{R}. \quad (5)$$

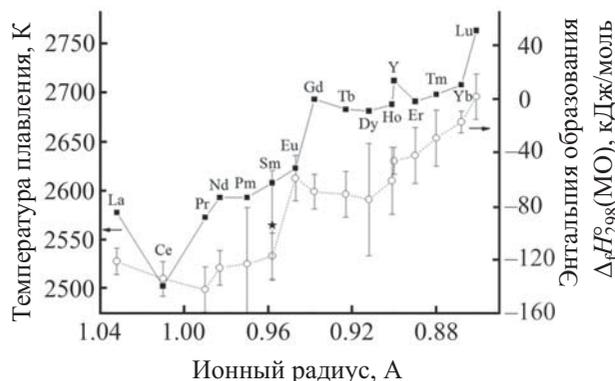
Здесь $K_p(T)$ – константа равновесия реакции при температуре T , R – газовая постоянная, $\Delta_r H^\circ(T)$ – энтальпия реакции при температуре, отвечающей середине температурного интервала измерений.

Для середины температурного интервала измерений (2466 К) энтальпия реакции (1) составляет 1754 ± 81 кДж. Для пересчета этого значения на 298 К были привлечены справочные данные [11–13] и получена величина 1884 ± 81 кДж, которая в пределах погрешности измерений согласуется с ранее полученными данными [7].

С использованием найденной в настоящей работе энтальпии реакции (1) и стандартных энтальпий образования Sm_2O_3 (кр.) [6], Sm (газ) [12] и O (газ) [13], рассчитана величина стандартной энтальпии образования SmO (газ), -94 ± 41 кДж/моль.

Рекомендуемая величина стандартной энтальпии образования SmO (газ) (-105.3 ± 8.0 кДж/моль) [6] базируется на результатах измерения констант равновесия серии обменных газофазных реакций (см. таблицу) с участием газообразного монооксида самария. Таким образом, наблюдаемое различие между полученной в настоящей работе величиной стандартной энтальпии образования газообразного монооксида самария и соответствующими значениями, приведенными в работах [7–9], связаны, по-видимому, с погрешностями и достоверностью использованных в указанных работах значений энтальпий образования и теплоемкостей участников изученных ранее реакций.

На рисунке сопоставлены температуры плавления оксидов редкоземельных элементов [14] и



Зависимости температуры плавления (■) оксидов редкоземельных элементов [14] и энтальпии образования газообразных оксидов металлов (○) [11] при 298 К от ионного радиуса элемента [15]. Звездочкой отмечена полученная нами стандартная энтальпия образования SmO (газ), равная -94 ± 41 кДж/моль.

энтальпии образования газообразных МО [11] при 298 К в зависимости от ионного радиуса редкоземельного элемента [15] и отмечена найденная в настоящей работе стандартная энтальпия образования SmO (газ) (-94 ± 41 кДж/моль). Эта величина хорошо согласуется с тенденцией изменения температур плавления и энтальпии образования LnO (газ), где Ln = La–Lu.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оксид самария Sm₂O₃ (СмО-Л, ТУ 48-4-523-89) приобретен в ИПК «Юмэкс» (Уфа, Россия). Количество примесей в Sm₂O₃ определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре Agilent 5100 (Agilent Technologies, Малгрейв, Австралия). Доля основного вещества в Sm₂O₃ ≥ 99.8 мол%, количество примесей Ca, Fe и Y не превышало 0.03, 0.05, 0.19 мол% соответственно. Методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре EPMYREAN (PANalytical, Алмело, Нидерланды) установлено, что исходный образец Sm₂O₃ представлен моноклинной модификацией В. Количество воды в Sm₂O₃ (11.3%) найдено путем определения потерь массы Sm₂O₃ при изотермическом выдерживании в муфельной печи при 873 К. В работе использовали отожженный при 873 К Sm₂O₃.

Исследования проведены методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектро-

метре MS-1301 [16]. Образец Sm₂O₃ испаряли из вольфрамовой эффузионной камеры Кнудсена, нагреваемой электронной бомбардировкой. Температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью ± 10 К в интервале температур 2100–2750 К. Перед экспериментом масс-спектрометр калибровали по стандарту давления пара CaF₂ [13].

Авторы благодарят Ф.Н. Карачевцева за проведенную идентификацию исследуемого образца Sm₂O₃.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00721).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н., Толорайя В.Н. // *Авиационные материалы и технологии*. 2012. С. 105; *Kablov E.N., Toloraiya V.N. // Aviat. Mater. Technol.* 2012. P. 105.
2. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология, покрытия / Под ред. Е.Н. Каблова. М.: Наука, 2006. 632 с.
3. Cao X. // *J. Mater. Sci. Technol.* 2007. Vol. 23. N 1. P. 15.
4. Kuznetsov S.A. // *Chem. Papers*. 2012. Vol. 66. N 5. P. 511. doi 10.2478/s11696-012-0132-8.
5. Диаграммы состояния силикатных систем / Под ред. Н.А. Торопова. Л.: Наука, 1969. 372 с.
6. Konings R.J.M., Benes O., Kovacs A., Manara D., Sedmidubský D., Gorokhov L.N., Iorish V.S., Yungman V., Shenyavskaya E., Osina E. // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2014. Vol. 43. P. 013101. doi 10.1063/1.4825256
7. Ames L.L., Walsh P.N., White D. // *J. Phys. Chem.* 1967. Vol. 71. N 8. P. 2707. doi 10.1021/j100867a049
8. Dickson C.R., Zare R.N. // *Chem. Phys.* 1975. Vol. 7. N 3. P. 361. doi 10.1016/0301-0104(75)87019-4
9. Hildenbrand H.L. // *Chem. Phys. Lett.* 1977. Vol. 48. N 2. P. 340. doi 10.1016/0009-2614(77)80328-X
10. 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.

11. *Pedley J.B., Marshall E.M.J.* // *Phys. Chem. Ref. Data*. 1983. Vol. 12. N 4. P. 967. doi 10.1063/1.555698
12. *Barin I.* *Thermochemical Data of Pure Substances*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH, 1995. 1885 p.
13. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: АН СССР, 1978–1984. Т. 1–4.
14. *Zinkevich M.* // *Prog. Mater. Sci.* 2007. Vol. 52. N 4. P. 597. doi 10.1016/J.PMATSCI.2006.09.002
15. *Shannon R.D.* // *Acta Crystallogr. (A)*. 1976. Vol. 32. N 5. P. 751. doi 10.1107/S0567739476001551
16. Семенов Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия, 1976. 152 с.

Samarium Oxide at High Temperatures: Sublimation and Thermodynamics

V. L. Stolyarova*, V. A. Vorozhtcov, S. I. Lopatin, and S. M. Shugurov

St. Petersburg State University, St. Petersburg, 190034 Russia
**e-mail: v.stolyarova@spbu.ru*

Received December 13, 2019; revised December 13, 2019; accepted December 18, 2019

Vaporization processes and thermodynamic properties of samarium oxide in the temperature range 2265–2668 K were studied by the high temperature mass spectrometric method. Values of vaporization enthalpy of Sm_2O_3 as well as enthalpy of formation of samarium monoxide at the temperature 298 K were determined. Dependencies of partial pressures of SmO and Sm over Sm_2O_3 as a function of temperature were obtained in the range mentioned above.

Keywords: vaporization, thermodynamic properties, samarium oxide, high temperature mass spectrometry