

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 536.722:546.664'161

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
ЭНТАЛЬПИИ ТРИФТОРИДА ДИСПРОЗИЯ
В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ**

К.М. ЛЯПУНОВ, А.В. БАГИНСКИЙ, С.В. СТАНКУС

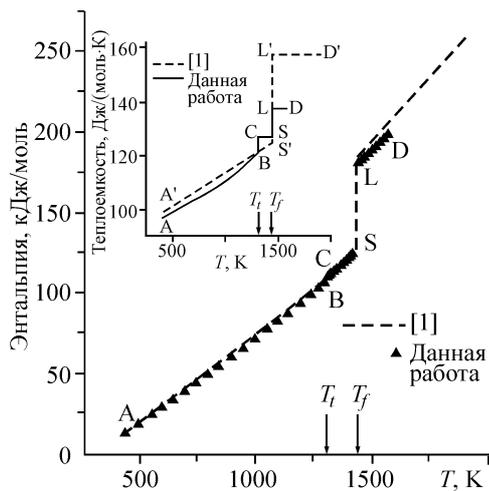
Институт теплофизики СО РАН, Новосибирск

На высокотемпературном массивном изотермическом калориметре измерена энтальпия высококислотного трифторида диспрозия DyF_3 в интервале температур 431 – 1567 К. Получены температурные зависимости энтальпии и теплоемкости, значения энтальпий полиморфного превращения и плавления (2400 и 54000 Дж/моль), скачки теплоемкости при полиморфном превращении и плавлении (4,4 и 8,1 %). Приведены первичные экспериментальные данные.

Трифториды редкоземельных элементов (РЗЭ) находят широкое применение в различных отраслях техники и прежде всего в квантовой и волоконной оптике, микроэлектронике, металлургии. По этой причине знание их физико-химических свойств необходимо для оптимизации процессов производства и проведения инженерных расчетов. Из-за наличия у РЗЭ глубокой достраивающейся 4f-оболочки их соединения образуют ряды с плавно изменяющимися свойствами, удобные для проведения обобщений и проверки моделей физики конденсированного состояния. Тем не менее калорические свойства трифторидов РЗЭ вообще и трифторида диспрозия в частности исследованы недостаточно подробно. Прямые измерения энтальпии и теплоемкости DyF_3 в области температур выше комнатной были выполнены, по-видимому, только в работе [1] и до сих пор не подтверждены независимыми исследованиями. Открытым остается вопрос о наличии у DyF_3 твердофазного полиморфного превращения из структуры типа $\beta-YF_3$ в структуру типа LaF_3 вблизи температуры плавления.

Цель настоящей работы заключалась в получении надежных экспериментальных данных по энтальпии и теплоемкости DyF_3 в широком интервале температур твердого и жидкого состояний, включая области плавления — кристаллизации и предполагаемого полиморфного перехода. В качестве исходного материала использовался DyF_3 квалификации “ч” со следующим содержанием основных примесей (мас. %): сумма РЗЭ $< 5 \cdot 10^{-2}$; Fe $< 5 \cdot 10^{-3}$; Ca $< 5 \cdot 10^{-2}$; Si $< 4 \cdot 10^{-2}$; Cu $< 5 \cdot 10^{-3}$; H_2O (в виде гидратов) < 1 . Очистка образца от воды и других примесей проводилась в четыре стадии: отжиг трифторида на воздухе при температуре 373 К и в вакууме (~ 1 Па) при 723 – 773 К, вакуумный перепад и дистилляция при давлении 1 сПа. Применение такой методики позволило, в частности, надежно избавиться от Dy_2O_3 и $DyOF$, которые оказывают сильное влияние на фазовые превращения и свойства фторидов [2, 3].

DyF_3 в танталовой ампуле исследовался на высокотемпературном изотермическом калориметре [3] в защитной атмосфере аргона (99,992 %). Отно-



Данные по энтальпии и теплоемкости DyF_3 .

AS, A'S' — твердое состояние; LD, L'D' — расплав; AB — область существования структуры типа $\beta-YF_3$; CS — область существования структуры типа LaF_3 ; $T_i = 1300$ K, $T_f = 1430$ K [1].

Изменение энтальпии ампулы к энтальпии образца ≤ 1 . Температура образца измерялась W—Re-термопарой, которая проверялась по точкам затвердевания Sn, Al, Cu, Ni до и после экспериментов с DyF_3 . Погрешность измерения энтальпии на калориметре определялась в экспериментах с $\alpha-Al_2O_3$. Отклонения

измеренных значений от рекомендованных в [5] не превышало 0,3 %.

Первичные данные по энтальпии DyF_3 приведены в таблице и на рисунке. В твердом состоянии в области существования структуры типа $\beta-YF_3$ (431 – 1300 K) методом наименьших квадратов получено следующее аппроксимационное уравнение:

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = (102,9 \pm 0,5) \cdot (T - 298,15) + (109 \pm 9) 10^4 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298,15} \right) + (2,23 \pm 0,11) \cdot 10^{-9} (T^4 - 298,15^4) \text{ Дж/моль.} \quad (1)$$

Погрешности коэффициентов аппроксимации здесь и далее приведены для доверительной вероятности 95 %. Первые два члена описывают вклад гармонических колебаний кристаллической решетки в виде высокотемпературного приближения модели Дебая. Последний член описывает вклад ангармонических колебаний. Показатель степени определялся в ходе сглаживания, исходя из требования статистической значимости коэффициента. Обнаружено, что введение вакансионного члена не является статистически оправданным.

В области существования структуры типа LaF_3 (1300 – 1430 K) и в жидком состоянии (1430 – 1567 K) экспериментальные данные обрабатывались линейными зависимостями:

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = (109060 \pm 60) + (127,1 \pm 0,9)(T - 1300) \text{ Дж/моль,} \quad (2)$$

$$H_T^0 - H_{298,15}^0 = (179700 \pm 60) + (137,4 \pm 0,8)(T - 1430) \text{ Дж/моль.} \quad (3)$$

Температурные зависимости теплоемкости на рисунке получены дифференцированием зависимостей (1) – (3).

Значения скачков энтальпии и теплоемкости при полиморфном превращении (ΔH_t и δC_{Pt}) и плавлении (ΔH_f и δC_{Pf}) в сравнении с [1] приведены ниже:

Работа	ΔH_t , Дж/моль	δC_{Pt} , %	ΔH_f , Дж/моль	δC_{Pf} , %
[1]	—	—	58000±4300	25,8
Данная	2400±1700	4,4	54000±2500	8,1

Экспериментальные значения энтальпии DyF₃

T, K	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, Дж/моль	T, K	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, Дж/моль	T, K	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, Дж/моль
430,9	12647	1134,6	87004	1408,4	122816
488,8	18296	1190,9	93419	1417,7	124107
547,0	24068	1236,0	98887	1438,4	180906
590,7	28512	1268,1	102898	1439,0	181144
638,3	33378	1294,7	106284	1452,8	182739
689,9	38546	1308,8	110154	1452,8	182837
739,2	43834	1315,1	111103	1464,5	184385
788,7	49150	1322,7	111973	1481,4	186710
835,6	54189	1335,5	113678	1498,4	189074
891,5	60003	1347,4	114853	1514,6	191171
941,9	65415	1365,9	117321	1531,9	193706
993,5	71180	1378,0	119028	1549,0	195982
1048,4	77233	1390,1	120478	1566,8	198697
1092,0	82253	1400,8	121908	—	—

Как видно из рисунка, полученные в [1] значения энтальпии в интервале 1300 – 1400 К практически совпадают с нашими значениями энтальпии, а в интервалах 400 – 1300 К и 1430 – 1567 К лежат систематически выше. Расхождения составляют 3 % и превышают суммарную погрешность обеих работ. Для теплоемкости в области твердого состояния расхождение с [1] достигает 5 %, в области жидкого состояния — 14,3 %.

Уравнение (1) по своему виду совпадает с уравнением Хоча для температурной зависимости энтальпии [6] без учета электронной составляющей. Отсутствие в (1) квадратичного и кубического членов подтверждает вывод Хоча [6] о кубичном возрастании с температурой ангармонической составляющей колебательной теплоемкости. Такой же результат был получен при математической обработке данных для ГПУ-фаз лантаноидов высокой чистоты в [7–9]. Используя коэффициенты аппроксимации (1), можно получить оценку классического предела теплоемкости и температуры Дебая: $25,7 \pm 0,1$ Дж/(моль·К), $\theta_D = 460 \pm 20$ К. Данные по температуре Дебая DyF₃ в литературе, по-видимому, отсутствуют. Сравнение с $\theta_D = 375$ К близкого по свойствам трифторида гадолиния из работы [10] дает хорошее согласование. Для обоснования замены функции Дебая на ее высокотемпературное приближение отметим, что разность между ними быстро уменьшается с ростом температуры и в нашем случае значительно меньше погрешности измерений. Нечувствительность (в пределах погрешности) коэффициентов и показателя степени ангармонического члена в уравнении (1) к смещению нижней границы интервала аппроксимации в сторону больших значений температуры также подтверждает правомерность такой замены.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spedding F.H., Beaudry B.J., Henderson D.C., Moorman J. High temperature enthalpies and related thermodynamic functions of trifluorides of Sc, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm and Yb // J. Chem. Phys. — 1974. — Vol. 60, No. 4. — P. 1578 – 1588.
2. Kirshenbaum A.P., Cahill J.A. Liquid density of yttrium and some rare-earth fluorides from the melting point to 2500 K // J. Chem. Eng. Data. — 1962. — Vol. 7, No. 1. — P. 98 – 99.
3. Хайруллин Р.А., Станкус С.В., Тягельский П.В. Тепловое расширение DyF₂ в твердом и жидком состояниях // Неорганические материалы. — 1998. — Т. 34, № 7. — С. 888 – 892.

4. **Багинский А.В., Станкус С.В.** Высокотемпературный массивный изотермический калориметр // Теплофизические свойства растворов, расплавов и композитов: Сб. науч. тр. — Новосибирск: Изд. Ин-та теплофизики СО АН СССР, 1991. — С. 123.
5. **Ditmars D.A., Douglas T.B.** Measurement of the relative enthalpy of pure α -Al₂O₃ (NBS heat capacity and enthalpy standard reference material No. 720) from 273 to 1173 K // J. of Standards A. Phys. and Chem. — 1971. — Vol. 75a, No. 5. — P. 401 – 420.
6. **Hoch M.** High temperature specific heat of solid // High Temp.-High Press. — 1972. — Vol. 4, No. 5. — P. 533 – 535.
7. **Stankus S.V., Tyagel'sky P.V., Baginskii A.V., Lyapunov K.M.** Thermodynamic properties of erbium in solid and liquid states // Ibid. — 1995/1996. — Vol. 27/28, No. 5. — P. 485 – 492.
8. **Багинский А.В., Ляпунов К.М., Станкус С.В.** Экспериментальное исследование энтальпии гольмия в твердом и жидком состояниях // Журн. физ. химии. — 1997. — Т. 71, № 12. — С. 2138 – 2141.
9. **Baginskii A.V., Lyapunov K.M., Stankus S.V.** High-temperature enthalpy of dysprosium // Russ. J. Eng. Thermophys. — 1997. — Vol. 7, No. 3-4. — P. 221 – 229.
10. **Flotow H.E., O'Hare P.A.G.** Thermodynamics of the lanthanide trifluorides. IV. The heat capacities of gadolinium trifluoride GdF₃, lutetium trifluoride LuF₃, and yttrium trifluoride YF₃ from 5 to 350 K // J. Chem. Phys. — 1981. — Vol. 74, No.5. — P. 3046 – 3055.

Статья поступила в редакцию 2 ноября 1999 г.

EXPERIMENTAL STUDY OF DyF₃ ENTHALPY IN SOLID AND LIQUID STATES

K.M. LYAPUNOV, A.V. BAGINSKII, S.V. STANKUS
Institute of Thermophysics, Siberian Branch Russian Academy of Sciences
Kutateladze, 2, Novosibirsk 630090, Russia

Abstract

The high temperature enthalpy and heat capacity of high purity DyF₃ from 431 to 1567 K was measured by drop calorimeter method. The error of enthalpy measurements did not exceed 0.3 %. The ratio ampoules enthalpy to samples one did not exceed 1. The values of heat capacity and enthalpy changes on solid-solid transition (4.4 % and 2400 J/mole accordingly) and the values of heat capacity and enthalpy changes on melting (8.1 % and 5400 J/mole accordingly) were measured. The Debye temperature θ_D was calculated to be 460 K. The original data on enthalpy are presented.

Caption of figures.

AS, A'S' are the regions of solid; *LD, L'D'* are the regions of melt; *AB* is the solid phase of β -YF₃ type; *CS* is the solid phase of LaF₃ type; $T_i = 1300$ K, $T_j = 1430$ K [1].

Caption of tables

The original data on DyF₃ enthalpy in the solid and liquid states

Table 1

The values of heat capacity and enthalpy changes on solid-solid transition and on melting

Table 2

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ляпунов Константин Михайлович
мл.н.с., Институт теплофизики СО РАН
630090, Новосибирск, пр-кт ак. Лаврентьева, 1
тел. сл.: (3832) 391-541
E-mail: gamma@itp.nsc.ru

Багинский Александр Владиславович
к.ф.-м.н., Институт теплофизики СО РАН
630090, Новосибирск, пр-кт ак. Лаврентьева, 1
тел. сл.: (3832)391-541
тел. дом.: (3832)343-435
E-mail: gamma@itp.nsc.ru

Станкус Сергей Всеволодович
д.ф.-м.н., Институт теплофизики СО РАН
630090, Новосибирск, пр-кт ак. Лаврентьева, 1
тел. сл.: (3832) 360-706
тел. дом: (3832) 325-358
E-mail: stankus@itp.nsc.ru