



## Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.12.012+ 546.831

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>**Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов**П. П. Федоров<sup>✉</sup>, Е. В. Чернова*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,  
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация***Аннотация**

Целью данной работы является рассмотрение особенностей получения твердых растворов  $(\text{Zr,Hf})_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-0.5x}$  путем твердофазного спекания и анализ корректности имеющихся в настоящее время вариантов фазовых диаграмм для систем из оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов  $(\text{Zr, Hf})\text{O}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ .

Проанализированы имеющиеся данные по продолжительностям отжига, использованных при изучении фазовых равновесий в системах из диоксида циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. Построены зависимости «логарифм времени отжига – обратная температура». Показано, что эффективный коэффициент диффузии при спекании составляет не менее 200 кДж/моль. Время отжига, необходимое для достижения равновесия при 1300 °С, составляет не менее 6 месяцев. Отжиги на протяжении одного года не позволяют получать достоверную информацию о фазовых равновесиях в этих системах при температурах ниже 1250 °С. Все данные по фазовым диаграммам, приведенные в литературе для более низких температур, не характеризуют равновесное состояние систем. Признаками неравновесных состояний, помимо низкотемпературных фаз переменного состава, изображенных на фазовых диаграммах, являются нарушение правила Юм–Розери и наблюдения бездиффузионных процессов упорядочения твердых растворов, в том числе при твердофазных переходах «флюорит-пирохлор». Приведены вероятные схемы низкотемпературных фазовых равновесий в системах  $\text{ZrO}_2\text{-Er}_2\text{O}_3$  и  $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$  с учетом третьего закона термодинамики.

Полученные результаты носят фундаментальный характер и полезны при оценке стабильности работы термобарьерных покрытий и топливных элементов на основе оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов.

**Ключевые слова:** оксид циркония, оксид гафния, оксиды редкоземельных элементов, твердые растворы, упорядочение, фазовые диаграммы, спекание

**Источник финансирования:** исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167/>

**Для цитирования:** Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

**For citation:** P. P. Fedorov, E.V. Chernova. The conditions for the solid state synthesis of solid solutions in zirconia and hafnia systems with the oxides of rare earth elements. *Condensed Matter and Interphases.* 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: [ppfedorov@yandex.ru](mailto:ppfedorov@yandex.ru)

© Федоров П. П., Чернова Е. В., 2022



Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License.

## 1. Введение

Твердые растворы оксидов редкоземельных элементов  $R_2O_3$  в высокотемпературных кубических модификациях диоксидов циркония и гафния общей формулы  $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$  являются одними из самых тугоплавких оксидов с температурами плавления выше 2700 °С [1, 2]. Материалы на их основе находят широкое применение в виде ювелирных кристаллов (фианиты) [3, 4], тугоплавкой и коррозионностойкой керамики [5–9]. Высокая анионная проводимость этих твердых растворов сочетается с низкой теплопроводностью [10]. Эти обстоятельства обуславливают применение соответствующих материалов в электрохимических устройствах (топливные элементы, кислородные сенсоры) [11–13], а также в качестве термобарьерных покрытий [14, 15]. Оба направления предполагают использование материалов в пленочном исполнении, а также требуют длительной работы при повышенных температурах (в частности, до 30 000 часов при температурах 800 °С и выше).

Кубические твердые растворы  $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$  очевидно термодинамически неустойчивы при невысоких температурах. Однако ничтожно малые коэффициенты диффузии катионов [16] предотвращают распад твердых растворов, что делает соответствующие материалы устойчивыми неопределенно долгое время при температурах, близких к комнатной. Однако при повышении температуры до 800–1000 °С вопрос остается открытым [17].

Для представления итогового сценария предполагаемой эволюции материала на основе оксидов циркония и гафния, стабилизированных оксидами РЗЭ, в условиях продолжительного воздействия повышенных температур весьма желательно знать фазовые  $T$ - $x$  диаграммы соответствующих систем. Для построения таких фазовых диаграмм предприняты огромные усилия (см., например, [18–35], однако результаты этих исследований нельзя признать удовлетворительными.

Основные проблемы связаны с трудностями достижения равновесия в соответствующих системах, поскольку время, необходимое для достижения равновесия возрастает экспоненциально с понижением температуры [36, 37]. Недостаточность отжига, использованных в ряде работ, была продемонстрирована исследователями из Tokyo Institute of Technology (M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura и др.) [25, 33]. В частности, оказалось, что температура эвтектичного распада твердого раствора на основе средне-

температурной тетрагональной модификации в системе  $ZrO_2$ – $Er_2O_3$ , определенная в работе [30], была занижена примерно на 500 °С [25].

Системы с диоксидом циркония  $ZrO_2$ – $R_2O_3$  изучались различными группами исследователей. Сводка приведена в работах [18, 19]. Полученные результаты для разных РЗЭ плохо стыкуются друг с другом. Для систем с участием оксида гафния  $HfO_2$ – $R_2O_3$  имеется массив данных, полученных в Институте материаловедения (Киев, Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, Е. Р. Андриевская и др.) в ходе работ, выполненных по одной методике, при этом построенные фазовые диаграммы демонстрируют закономерные изменения при движении по ряду РЗЭ [18, 19].

Целью данной работы является рассмотрение особенностей получения твердых растворов  $(Zr,Hf)_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$  путем твердофазного спекания, и корректность имеющихся в настоящее время вариантов фазовых диаграмм для систем  $(Zr, Hf)O_2$ – $R_2O_3$ .

## 2. Методика анализа

Как было показано нами [36], при выполнении условия достижения равновесия при спекании имеется линейная зависимость логарифма времени отжига ( $\tau$ ) от обратной температуры. В самом деле, из диффузионного уравнения Фика следует, что

$$X^2 \sim D\tau, \quad (1)$$

где  $X$  – толщина диффузионного слоя,  $D$  – эффективный коэффициент диффузии,  $\tau$  – время. В свою очередь коэффициент диффузии экспоненциально зависит от температуры

$$D = D_0 \exp(-E/kT), \quad (2)$$

где  $E$  – энергия активации диффузии,  $T$  – абсолютная температура,  $k$  – постоянная Больцмана. Таким образом, при одинаковой дисперсности спекаемых частиц справедлива линейная зависимость

$$1/\tau = A \exp(-E/kT), \quad (3)$$

где  $A$  – постоянная, причем из тангенса наклона прямой в координатах  $\lg \tau \sim 1/T$  можно определить энергию активации лимитирующей стадии процесса спекания:

$$E = 206 \operatorname{tg} \alpha [\text{кДж/моль}] = 1.99 \operatorname{tg} \alpha [\text{эВ}]. \quad (4)$$

## 3. Результаты и обсуждение

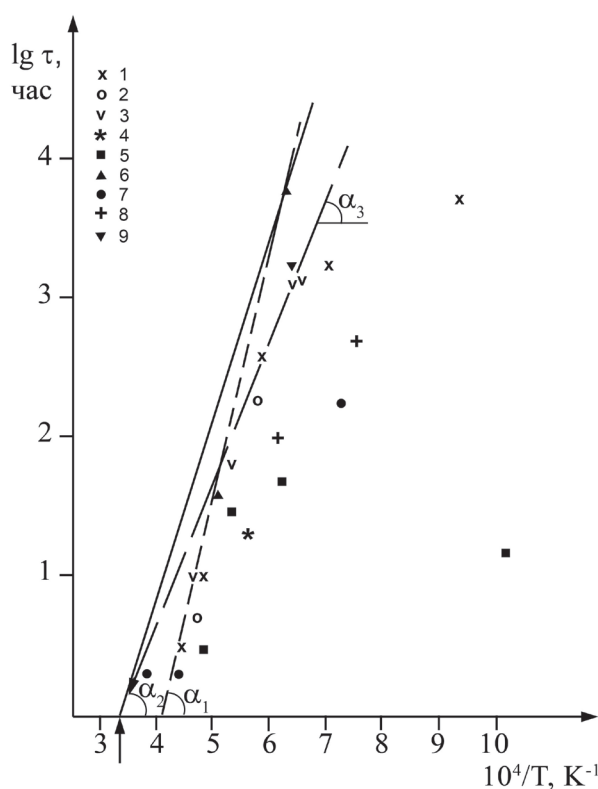
На рис. 1. представлены некоторые литературные данные по режимам термообработки

при изучении фазовых равновесий в системах оксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. Этот рисунок дополняет сведения, представленные ранее графически в работах [36, 37]. Данные по системам с участием оксидов циркония и гафния с различными редкоземельными элементами рассматриваются совместно, что соответствует первой стадии анализа.

Из рис. 1 видно, что разброс данных очень велик. Очевидно, что во многих работах время синтеза совершенно недостаточно. Достаточно разумным выглядит протокол работы [22]: 10 часов при 1900 °С, 30–60 час при 1600 °С, 1200 часов при 1300 °С. В работе Pascual, Duran [20] образцы отжигали 3 часа при 2000 °С, 10 часов при 1800 °С и 385 часов при 1450 °С, что выглядит приемлемо. Однако очевидно, что использованные в этой работе 8 месяцев для отжигов при 800 °С совершенно недостаточны. По-видимому, наиболее корректные результаты получены Yashima и др. [25], которые в своей работе отжигали образцы в системе  $ZrO_2-Er_2O_3$  при 1690 °С на протяжении 48 часов и 8 месяцев при 1315 °С. Линейная зависимость, построенная по этим данным (угол  $\alpha_1$  на рис. 1) соответствует энергии активации диффузии  $E = 360$  кДж/моль, что разумно соответствует величине 391 кДж/моль, полученной в работе [16] для объемной взаимной диффузии катионов в интервале 1584–2116 °С. Другие варианты проведения аппроксимирующей зависимости дают величины  $E = 260$  кДж/моль (угол  $\alpha_2$  на рис. 1) и  $E = 200$  кДж/моль (угол  $\alpha_3$  на рис. 1). Эти цифры ближе к величинам, полученным Глушковой с сотрудниками [23, 38].

Видно, что при понижении температуры требуемые времена проведения экспериментов быстро превышают лабораторные возможности, достигая времени порядка года при 1250 °С. Поскольку все описанные в литературе реальные лабораторные эксперименты не превышали по продолжительности 8 месяцев, результаты, полученные для температур ниже 1300 °С можно не рассматривать как относящиеся к состоянию равновесия. Это касается многих опубликованных вариантов фазовых диаграмм. При этом обратное утверждение не верно: далеко не все результаты исследований, относящихся к повышенным температурам, можно признать равновесными.

Среди признаков, указывающих на термодинамическую некорректность построенных фазовых диаграмм, следует указать нарушения тре-



**Рис. 1.** Используемые продолжительности отжигов при синтезе образцов в системах  $(Zr,Hf)_2-R_2O_3$  в зависимости от обратной температуры синтеза по данным 1 – Pascual, Duran, 1983 [20]; 2 – Scott, 1978 [21]; 3 – Майстер и др., 1991 [22]; 4 – Кржижановская, 1990 [23]; 5 – Schedecker e.a., 1977 [24]; 6 – Yashima e.a, 1991 [25]; 7 – Ruh e.a, 1977 [26]; 8 – Thornber, e.a., 1970 [27]; 9 – Stubican e.a., 1984 [28]. Стрелка указывает температуру плавления диоксида циркония

тьего закона термодинамики. Согласно следствию из этого закона при стремлении температуры к абсолютному нулю в квазиравновесных процессах должны исчезать все фазы переменного состава посредством распада или стягивания составов к стехиометрическим [37]. Вторым важным термодинамическим условием является так называемое правило Юм-Розери, согласно которому при появлении упорядоченной фазы с узкой областью гомогенности область существования неупорядоченной фазы должна резко сужаться [39]. Это правило систематически нарушается при изображении в системах  $(Zr,Hf)O_2-R_2O_3$  твердофазного упорядочения гетеровалентного флюоритового твердого раствора с выделением фазы структуры пирохлора [18, 19].

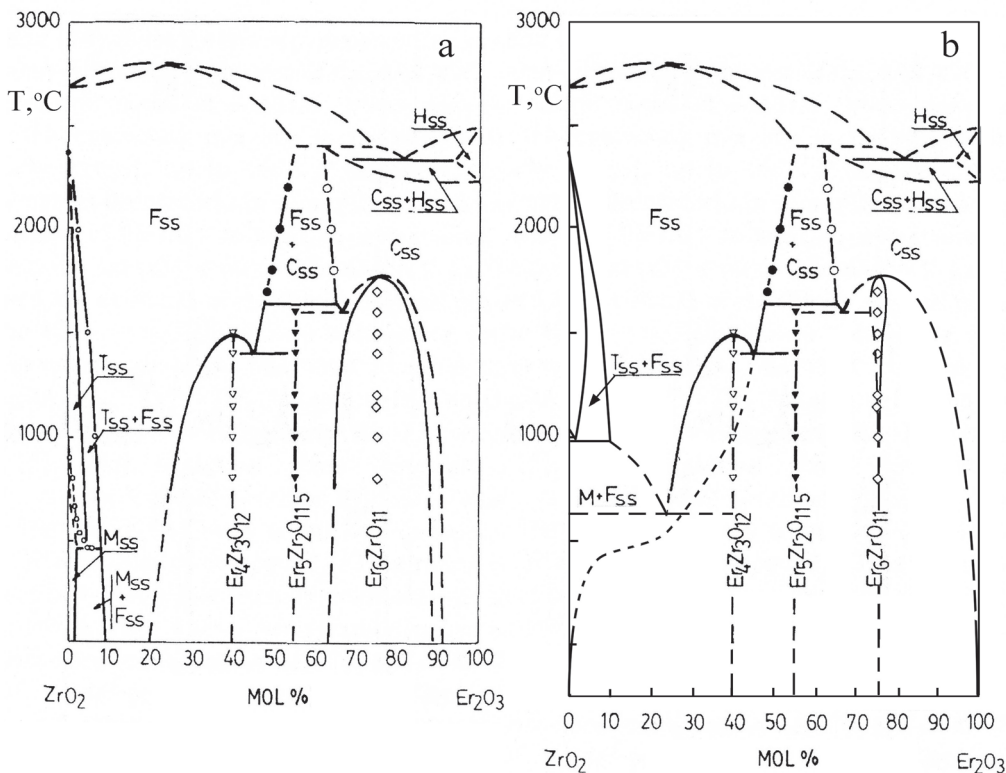
Представляется перспективным использование для систем  $(Zr, Hf)O_2-R_2O_3$  методики коррек-

ции фазовых диаграмм с экстраполяцией фазовых равновесий до абсолютного нуля температур. Эта методика была успешно применена для ряда бинарных систем в наших работах [40–42].

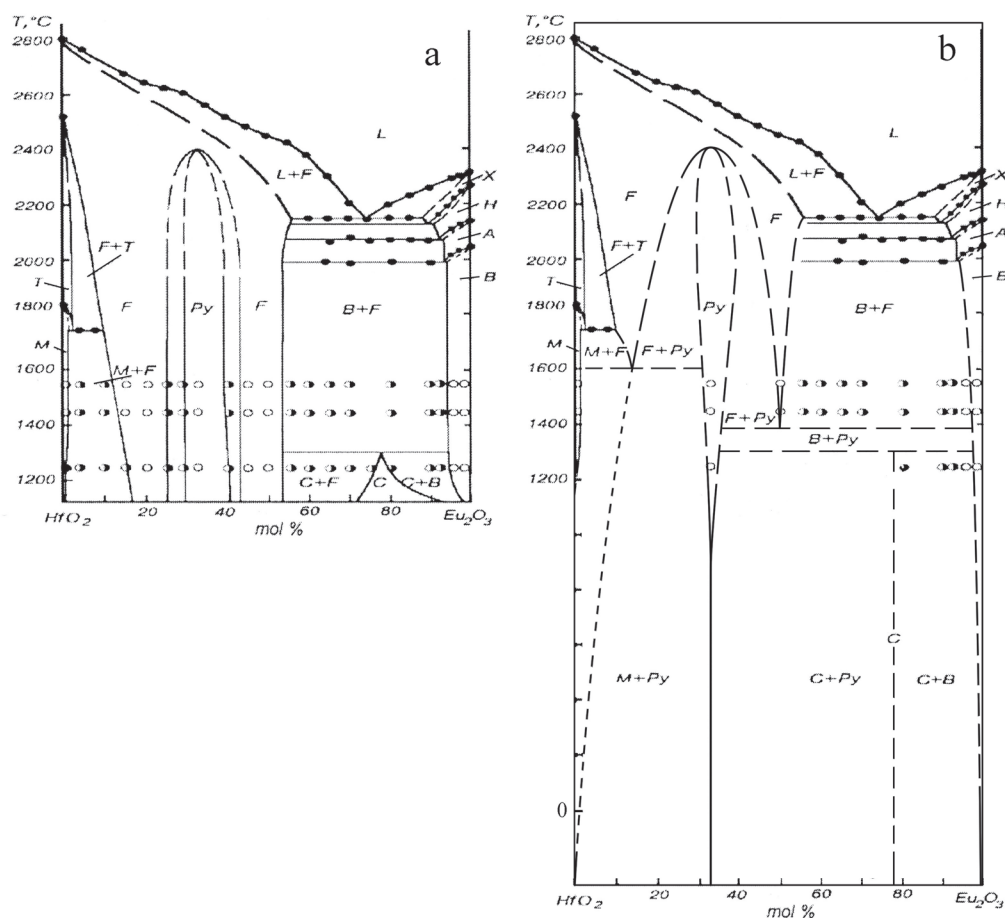
На рис. 2. представлена корректировка данных по фазовым равновесиям в системе  $ZrO_2-Er_2O_3$ , а на рис. 3 – в системе  $HfO_2-Eu_2O_3$  [18]. Система  $ZrO_2-Er_2O_3$  относится к числу наиболее тщательно исследованных систем этой группы с использованием отжигов продолжительностью до 8 месяцев [25, 31]. За основу (рис. 2а) взята диаграмма, построенная в [31]. Область малых концентраций оксида эрбия скорректирована по данным [25] (температура эвтектоидного распада тетрагональной фазы поднята примерно на 500 °С). Соответственно температура эвтектоидного распада кубического твердого раствора, с учетом данных [25], предположительно намечена при  $600 \pm 100$  °С. Мелким пунктиром обозначено метастабильное продолжение кривой предельной концентрации этого твердого раствора (кривая сольвуса). Эта кривая должна приходить в начало координат, причем имея в этой точке вертикальную касательную. Выполнение этого условия возможно только при наличии точки перегиба на кривой сольвуса (в данном случае – на метастабильной части этой

кривой). Такие точки перегиба характерны для всех гетеровалентных твердых растворов на основе соединений со структурой флюорита [43], что связано с размытыми фазовыми переходами у флюоритовых матриц [44]. В области высоких концентраций оксида эрбия корректировка затрагивает существенное уменьшение области гомогенности упорядоченной фазы, которая при понижении температуры должна стягиваться к своему идеальному составу  $Er_6ZrO_{11}$ , а также положение кривой распада твердого раствора на основе кубической модификации оксида эрбия, которая должна приходить в точку чистого компонента при  $T = 0$  К.

В системе  $HfO_2-Eu_2O_3$  (рис. 3) корректировка фазовой диаграммы в области упорядочения флюоритового твердого раствора с выделением фазы типа пирохлора проведена в соответствии с третьим началом термодинамики (стягивание области гомогенности фазы пирохлора к стехиометрическому составу, расширение двухфазных областей «флюорит + пирохлор» с понижением температуры и реализация двух эвтектоидных равновесий, ограничивающих снизу область существования флюоритовой фазы). Кроме того, необходимо отметить, что область фазовых равновесий вблизи оксида европия построена в [18]



**Рис. 2.** Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2-Er_2O_3$  по данным [31] (а) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (б)



**Рис. 3.** Фазовая диаграмма системы  $\text{HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$  по данным [18] (a) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (b)

в предположении существования низкотемпературной кубической модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Такое предположение, входящее в схему полиморфизма и морфотропии в ряду оксидов РЗЭ, построенную на основе данных [45], оказалось некорректным вследствие загрязнения гидроксидом [46]. Вероятно, низкотемпературная кубическая фаза, выявленная в этой системе в области ~75 мол%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ , представляет собой очередную упорядоченную флюоритоподобную фазу, требующую дальнейшего исследования.

#### 4. Заключение

Фазовые равновесия при низких температурах в системах с участием оксидов циркония и гафния относятся к числу нерешенных фундаментальных вопросов. Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально, исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача. Низкотем-

пературными можно считать области, для которых время установления равновесия посредством сухого спекания составляет порядка 1 года. Для систем на основе оксидов циркония и гафния это не ниже 1250 °С.

На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем  $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2\text{-R}_2\text{O}_3$  при температурах ниже 1300 °С вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния. Реальное поведение материалов в этих системах при охлаждении определяется в основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными фазовыми переходами. Соответственно на фазовых диаграммах в некоторых случаях двухфазные области вырождаются и вместо них присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа. В том числе это относится к процессам упорядочения флюорит-пирохлор.

Необходимо отметить, что процессы упорядочения в системах с оксидами циркония и гафния изучены очень плохо, см., например, [47].

Здесь можно ожидать существенных открытий.

Термодинамическое моделирование не всегда оказывается надежным. В частности, температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  различается по данным разных моделей на сотни градусов [48–50], а в работе [51] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики.

Нужны другие способы исследования низкотемпературного фазообразования в обсуждаемых системах, помимо простого спекания. Целесообразно использовать методики синтеза с участием жидкой фазы. В частности использование гидротермального синтеза для ускорения достижения равновесия позволило получить наиболее надежные данные по системам  $ZrO_2-R_2O_3$  ( $R = Er, Y, Sc$ ),  $ZrO_2-CeO_2$  [33, 52, 53]. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в решении этого вопроса.

### Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

### Список литературы

1. Sabbarao E. C. Zirconia - an overview. In: *Proc. First Int. Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. pp. 1–24.
2. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>
3. Кузьминов Ю. С, Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.
4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: Dhanaraj G., Byrappa K., Prasad V., Dudley, M. (eds.). In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. p. 433–477. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1\\_14](https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14)
5. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., Коренков В. В., Тюрин А. И., Родаев В. В., Дьячек Т. А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония* / под общей ред. Ю. И. Головина М.: Техносфера; 2018. 357 с.
6. Stevens R. Engineering properties of zirconia. In: *Engineered Materials Handbook: Ceramics and*

*Glasses*. ASM International. CRC Press; 1991;4: 775–786.

7. Bocanegra-Bernal M. H., de la Torre S. D. Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics. *Journal of Materials Science*. 2002;37: 4947–4971. <https://doi.org/10.1023/A:1021099308957>

8. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;S: 7–17. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18084815>

9. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>

10. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>

11. Goodenough J. B. Oxide-ion electrolytes. *Annual Review of Materials Research*. 2003;33(1): 91–128. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.33.022802.091651>

12. Kendall K. Progress in solid oxide fuel cell materials. *International Materials Reviews*. 2005;50(5): 257–264. <https://doi.org/10.1179/174328005x41131>

13. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162(1): 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>

14. Wu J., Wei X., Padture N. P., Klemens P. G., Gell M., García E., Miranzo P., Osendi M. I. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating applications. *Journal of the American Ceramic Society*. 2002;85(12): 3031–3035. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00574.x>

15. Schulz U., Leyens C., Fritscher K., Peters M., Saruhan-Brings B., Lavigne O., Dorvaux J.-M., Poulain M., Mévrel R., Caliez M. Some recent trends in research and technology of advanced thermal barrier coatings. *Aerospace Science and Technology*. 2003;7(1): 73–80. [https://doi.org/10.1016/s1270-9638\(02\)00003-2](https://doi.org/10.1016/s1270-9638(02)00003-2)

16. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline  $Y_2O_3-(Zr+Hf)O_2$ . *Journal of Materials Science*. 1982;17(11): 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/bf01203471>

17. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3–4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

18. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic*

- Society*. 2008;28(12): 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
19. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.
20. Pascual C., Duran P. Subsolidus phase equilibria and ordering in the system  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66(1): 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
21. Scott H. G. On the continuous transition between two structure types in the zirconia–gadolinia system. *Journal of Materials Science*. 1978;13(7): 1592–1593. <https://doi.org/10.1007/bf00553219>
22. Майстер И. М., Шевченко А. В., Лопато Л. М. Взаимодействие в системе  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$ – $Sc_2O_3$ . *Неорганические материалы*. 1991;27(11): 2337.
23. Кржижановская В. А. *Механизм взаимодействия двуокисей циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов в твердых фазах*. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук. Ленинград: 1975. 18 с.
24. Scheidecker R. W., Wilder R. W., Moeller H. The system  $HfO_2$ – $Eu_2O_3$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1977; 60(11–12): 501–504. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14092.x>
25. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system  $ZrO_2$ – $ErO_{1.5}$ . *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>
26. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia–scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9–10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
27. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type  $MO_2$  fluorite– $M_2O_3$ . V. Phase studies in the systems  $ZrO_2$ – $M_2O_3$  (M = Sc, Yb, Er, Dy). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1(3–4): 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
28. Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J. R., Sent G. Phase relationships in some  $ZrO_2$  system. In: *Advanced in Ceramics. V.12. Science and Technology of Zirconia II*. N. Clausen, A. Ruhle, A. Heuer (eds.). Columbus, OH, American Ceramic Soc Inc; 1984. pp. 96–106.
29. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zircon–oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires*. 1971;8: 161–180.
30. Duran P. The system erbia–zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(11–12): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>
31. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the erbia–zirconia system. *Journal of Materials Science*. 1981;16(11): 3067–3076. <https://doi.org/10.1007/bf00540314>
32. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquifus curve of the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  system as measured by a solar furnace. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970;43(8): 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>
33. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable–stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86–88: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
34. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах  $HfO_2$ – $Sc_2O_3$  и  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  при высоких температурах. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1320–1324.
35. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  и  $HfO_2$ – $Sc_2O_3$ . *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.
36. Федоров П. П. Определение продолжительности отжига при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1891–1894.
37. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
38. Глушкова В. В. Изучение кинетики твердофазных процессов в системах с тугоплавкими окислами. В сб. *Термодинамика и свойства конденсированных силикатных и окисных систем*. Братислава: ВЕДА; 1976. с. 122–127.
39. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. *Структура металлов и сплавов*. М.: Металлургия; 1959. 424 с.
40. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(6): 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
41. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель–платина. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
42. Федоров П. П., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы медь–палладий. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(5): 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
43. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the  $SrF_2$ – $LaF_3$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
44. Hutchings M. T., Clausen K., Dickens M. H., Hayes W., Kjems J. K., Schnabel P. G., Smith C. Inves-

tigation of thermally induced anion disorder in fluorites using neutron scattering techniques. *Journal of Physics C: Solid State Physics*. 1984;17(22): 3903–3940. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/17/22/011>

45. Warshaw J., Roy R. Polymorphism of the rare earth sesquioxides. *Journal of Physical Chemistry*. 1961;65(11): 2048–2051. <https://doi.org/10.1021/j100828a030>

46. Федоров П. П., Назаркин М. В., Закалюкин Р. М. К вопросу о полиморфизме и морфотропии полуторных оксидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 2002;47(2): 316321.

47. Withers R. L., Thompson J. G., Barlow P. J., Barry J. C. The “defect fluorite” phase in the  $ZrO_2$ - $PrO_{1.5}$  system and its relationship to the structure of pyrochlore. *Australian Journal of Chemistry*. 1992;45(9): 1375–1395. <https://doi.org/10.1071/ch9921375>

48. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ . *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.

49. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(7): 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>

50. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of  $YO_{1.5}$ - $ZrO_2$  system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87(8): 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2004.01559.x>

51. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the  $ZrO_2$ - $YO_{1.5}$  system. *Solid State Ionics*. 2004;170(3-4): 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>

52. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Revised phase diagram of the system  $ZrO_2$ - $CeO_2$  below 1400 C. *American Ceramic Society*. 1983;66(7): 506–510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>

53. Thomson J. B., Armstrong A. R., Bruce P. G. An oxygen-rich pyrochlore with fluorite composition. *Journal of Solid State Chemistry*. 1999;144(1): 56–62. <https://doi.org/10.1006/jssc.1999.8347>

### Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>  
ppfedorov@yandex.ru

Чернова Елена Владимировна, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>  
e-chernova@yandex.ru

Поступила в редакцию 08.06.2022; одобрена после рецензирования 26.10.2022; принята к публикации 15.11.2022; опубликована онлайн 25.12.2022.