

11,04

Высокотемпературные фазовые переходы в ZrO_2

© В.П. Горелов

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия

E-mail: gorelov@ihte.uran.ru

Поступила в Редакцию 21 февраля 2019 г.

В окончательной редакции 12 марта 2019 г.

Принята к публикации 12 марта 2019 г.

Анализ первоисточников показывает, что существует только одно достоверное сообщение о наблюдении кубической фазы ZrO_2 рентгеновским методом в окислительных условиях. Эта фаза наблюдается не ниже $2500^\circ C$. Все прочие сообщения о наблюдении фазового перехода около $2300^\circ C$ являются достоверными только в отношении факта существования перехода при этой температуре. Но не в кубическую фазу, а в t' -тетрагональную. Вывод: при обычном давлении ZrO_2 имеет четыре полиморфные модификации: моноклинную (m), две тетрагональные (t и t') и кубическую (c), переходящие одна в другую при повышении температуры.

Ключевые слова: ZrO_2 , кубическая модификация, тетрагональные модификации, фазовые переходы.

DOI: 10.21883/FTT.2019.07.47849.383

1. Введение

Диоксид циркония ZrO_2 и материалы на его основе обладают многими замечательными качествами: тугоплавкостью, низкой летучестью, высокой химической стойкостью, необычайной механической прочностью, износостойкостью, низкой теплопроводностью, широкой запрещенной зоной, кислородной проводимостью, высоким коэффициентом преломления, биологической инертностью. Диоксид циркония обладает сложным полиморфизмом, включая фазы высокого давления. Уникальные свойства этих фаз обеспечили широкое и разнообразное применение материалов на основе ZrO_2 в различных областях.

В настоящее время общепринятым считается, что ZrO_2 при обычном давлении имеет три полиморфные модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. Эта фраза повторяется во всех источниках, посвященных материалам на основе ZrO_2 . Эти модификации переходят одна в другую при повышении температуры, на них опираются поля соответствующих твердых растворов, и по этой схеме строятся многочисленные фазовые диаграммы на основе ZrO_2 (см. напр., обзор [1]). Проблема таких диаграмм в том, что хорошо известная вторая тетрагональная фаза t' не вписывается в диаграммы с тремя полиморфными модификациями ZrO_2 и ее приходится считать метастабильной (см. обзоры [2,3]).

Другая точка зрения состоит в том, что ZrO_2 имеет четыре полиморфные модификации: моноклинную (m), две тетрагональные (t и t') и кубическую (c), также переходящие одна в другую при повышении температуры. Такие диаграммы внутренне непротиворечивы, область t' -тетрагональных твердых растворов опирается в них на соответствующую полиморфную модификацию ZrO_2 , поэтому проблема метастабильности второй тетраго-

нальной фазы отсутствует. Фазовых диаграмм, построенных на принципе четырех полиморфных модификаций ZrO_2 , в литературе только две: диаграмма системы ZrO_2-SrO [4] и диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ [5,6].

Обе точки зрения имеют экспериментальное подтверждение, но первую гипотезу поддерживают выводы, опирающиеся на данные высокотемпературных рентгеновских [7–11], а также нейтронографического [12], исследований, опубликованных в 1962–1985 годах. Все авторы этих работ делали заключение о существовании у ZrO_2 трех вышеуказанных полиморфных модификаций. Однако и факты, подтверждающие вторую гипотезу, также воспринимаются как достоверные. Чтобы разобраться в причинах этих противоречий, нужно вернуться к истории вопроса и проанализировать первоисточники.

2. О полиморфизме ZrO_2

В обычных условиях диоксид циркония существует в моноклинной (m) форме. При повышении температуры моноклинная структура переходит в тетрагональную (t) и о существовании этого перехода около $1000^\circ C$ впервые сообщили Ruff и Ebert в 1929 году [13]. Моноклинно-тетрагональный переход ($m \leftrightarrow t$) протекает с разрушительным изменением объема, препятствуя изготовлению и применению изделий из чистого диоксида циркония. Но еще в конце XIX-го века Нернст впервые синтезировал стабильную форму диоксида циркония, не испытывающую превращений, для излучающих стержней своей лампы накаливания, добавив в него оксид иттрия (около 9 mol.% Y_2O_3). Он же указал в 1899 г., что эта керамика является ионным проводником [14]. Кубическая модификация ZrO_2 может быть успешно

стабилизирована и другими оксидами р.з.э. с кубической структурой, а также оксидами магния и кальция.

С учетом существующего в ZrO_2 $m \leftrightarrow t$ фазового перехода и явного существования кубических твердых растворов, Duwez et al. [15] в 1951 г. опубликовали первую ориентировочную фазовую диаграмму системы $ZrO_2-Y_2O_3$. На диаграмме тетрагональная модификация показана существующей вплоть до температуры плавления диоксида циркония. Поля моноклинных и тетрагональных твердых растворов опираются, соответственно, на моноклинную и тетрагональную модификации ZrO_2 , но возникал вопрос о причинах появления кубических твердых растворов типа флюорита, которые на диаграмме „висели в воздухе“. Было очевидно, что диоксид циркония должен иметь и высокотемпературную кубическую модификацию, на которую опиралось бы поле кубических твердых растворов. Требовались прямые рентгеновские исследования, подтверждающие ее существование.

Как выше упоминалось, такие исследования в 1962–1985 гг. были проведены в различных атмосферах (восстановительная, вакуум, азот, воздух) и все авторы [7–12] сообщали о существовании трех полиморфных модификаций ZrO_2 — моноклинной, тетрагональной и кубической. При этом в работах [7–9, 11, 12] сообщалось, что тетрагонально-кубический переход происходит около 2300°C , а в работе [10] автор утверждал, что кубическая модификация в окислительных условиях появляется при температуре не ниже 2500°C .

Но еще в 1963 г. французский исследователь Lefevre [16] сообщил о наблюдении при комнатной температуре двух тетрагональных твердых растворов в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$, образцы которых он синтезировал методом соосаждения гидроксидов и спекал при температурах до 1600°C . Логика подсказывает, что если добавки Y_2O_3 и Sc_2O_3 стабилизируют высокотемпературные модификации, то кроме моноклинной, тетрагональной (t) и кубической, у ZrO_2 должна существовать еще одна тетрагональная модификация. Но никто такой идеи не высказывал, а Ruh et al. [17] попытались вставить вторую тетрагональную фазу в диаграмму системы $ZrO_2-Sc_2O_3$, как перитектоид.

В настоящее время существование двух тетрагональных фаз в системах на основе ZrO_2 общеизвестно, причем вторая t' -тетрагональная фаза уже применяется в промышленности для термобарьерных покрытий, получаемых плазменным напылением [18, 19].

Noguchi et al. [4] в 1969 г. опубликовали результаты исследований системы ZrO_2-SrO методом термического анализа в атмосфере воздуха. Для чистого ZrO_2 авторы наблюдали термоэффект при $2325 \pm 20^\circ\text{C}$. Температура этого термоэффекта хорошо согласуется с рентгеновскими данными предыдущих исследователей [7–9], которые сообщали о тетрагонально-кубическом переходе в районе 2300°C . Noguchi et al. также приписали этот термоэффект тетрагонально-кубическому переходу. Однако

кроме этого эффекта, Noguchi et al. обнаружили дополнительный термоэффект при $2490 \pm 20^\circ\text{C}$ и высказали предположение о существовании некоего стабильного состояния ZrO_2 выше 2490°C [4]. Отметим сразу, что эта температура согласуется с более поздними рентгеновскими данными работы [10], автор которой подчеркивал, что кубическая модификация ZrO_2 появляется не ниже 2500°C . Третий термоэффект, наблюдавшийся Noguchi et al. при 2699°C , соответствовал плавлению диоксида циркония. Если температуру плавления принять за реперную точку и сравнить с современным значением температуры плавления ZrO_2 по рекомендации IUPAC, равным $2710 \pm 25^\circ\text{C}$ [20], то очевидна достоверность результатов Noguchi et al. С учетом обнаруженного дополнительного перехода Noguchi et al. построили фазовую диаграмму ZrO_2-SrO [4]. При исследовании ликвидуса в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ [21] Noguchi et al. вновь приводят дополнительный термоэффект при 2490°C , демонстрируя, что не сомневаются в своем эксперименте.

В 1968 г. Rouanet [22] опубликовал первые шесть диаграмм из серии высокотемпературных фазовых диаграмм ZrO_2 со всеми редкоземельными оксидами (все диаграммы приведены в обзоре [1]). На всех диаграммах для ZrO_2 показан только тетрагонально-кубический фазовый переход при 2340°C . Для построения диаграмм Rouanet использовал рентгенофазовый и термический анализы. Но в области, примыкающей к ZrO_2 , использовался только термический анализ. Его красивые диаграммы не оставляли у читателя сомнений, что ZrO_2 имеет только три модификации.

В 1974 году Srivastava et al. [23] и в 1975 г. Scott [24] опубликовали фазовые диаграммы системы $ZrO_2-YO_{1.5}$ эвтектоидного типа с тремя модификациями ZrO_2 . Эти публикации вместе с диаграммами Rouanet оказали на последующих исследователей значительное влияние. Srivastava et al. [24] взяли кривую ликвидуса в работе Noguchi et al. [21], Scott [24] взял кривую ликвидуса и температуру ($t \leftrightarrow c$) перехода, равную 2340°C , из работы Rouanet [22]. При этом Scott отмечает, что кривая ликвидуса Rouanet совпадает с данными Noguchi et al. Заметим, что и температура перехода 2340°C совпадает в пределах погрешности с температурой термоэффекта при $2325 \pm 20^\circ\text{C}$, о котором сообщали Noguchi et al. В работе Scott [24] описаны эксперименты с закалкой расплавов, в которых наблюдается вторая тетрагональная фаза. Но в системе с тремя модификациями ZrO_2 ей нет места, и Scott впервые произносит фразу о метастабильности этих тетрагональных твердых растворов (в дальнейшем их обозначали t').

Несмотря на высокую оценку результатов японских исследователей, авторы диаграмм [23] и [24] игнорируют дополнительный переход при $2490 \pm 20^\circ\text{C}$, обнаруженный Noguchi et al. (В скобках заметим, что Srivastava et al. при обсуждении своей диаграммы $ZrO_2-YO_{1.5}$ тем не менее отметили, что даже температура 2370°C является „drastically“ заниженной для тетрагонально-кубического перехода.)

Игнорируют переход при $2490 \pm 20^\circ\text{C}$ и все последующие авторы диаграмм на основе ZrO_2 , кроме [5]. Давление прямых рентгеновских исследований слишком высоко. Однако рассмотрим их.

3. Исследования высокотемпературных переходов в ZrO_2 структурными методами

В 1962 г. Smith and Cline впервые провели высокотемпературный рентгеновский анализ ZrO_2 , результаты которого были опубликованы в короткой заметке [7]. Измерения были проведены в вакууме и азоте на трех порошковых образцах, с гафнием и без гафния, нанесенных в виде суспензии на вольфрамовую нить. Был использован вертикальный гониометр (чтобы нагреватель был горизонтальным и порошок с него не осыпался). Идентификацию перехода авторы вели по малоугловому дублету (200, 002). По результатам эксперимента авторы сделали заключение о существовании обратимого тетрагонально-кубического фазового перехода 1-го рода при $2285 \pm 15^\circ\text{C}$, не зависящего от содержания HfO_2 . При температуре 2400°C снята дифрактограмма до пика 400. По словам авторов, картина соответствует кубической гранецентрированной структуре с параметром $5.27(2)\text{Å}$. Однако дифрактограмма не приводится.

Здесь следует сделать общее важное замечание: дублетно-расщепленные линии рентгеновского излучения $\text{CuK}(\alpha_1, \alpha_2)$ маскируют слабую тетрагональность t' -фазы, что создает проблемы при ее идентификации. По-видимому, это одна из главных причин, по которой появляющаяся t' -фазу принимали за кубическую.

В 1963 году появились результаты Wolten [8], подробно изучившего $m \leftrightarrow t$ переходы в высокочистых ZrO_2 и HfO_2 , и столкнувшегося с трудностями при изучении $t \leftrightarrow c$ перехода в ZrO_2 . В работе использовался горизонтальный гониометр и порошок ZrO_2 осыпался с вертикального вольфрамового нагревателя прежде, чем он успевал провести полную съемку [8]. По словам автора, в одном случае при температуре 2342°C он наблюдал только пики 111 и 200 кубической фазы, в другом случае при температуре 2280°C наблюдались одновременно пики 111 тетрагональной и кубической фаз почти равной интенсивности. Еще в одном случае при снижении температуры удалось вновь увидеть появление тетрагональной фазы. Автор делает заключение, что его результаты находятся „in excellent“ согласии с результатами Smith and Cline [7]. Дифрактограммы не приводятся.

В 1965 году российские исследователи Боганов с соавторами [9] опубликовали данные по дифрактометрическому изучению ZrO_2 до температуры 2350°C в вакууме $5 \cdot 10^{-6} \text{ mm Hg}$. При 2300°C было обнаружено превращение, многократная съемка которого показала обратимость перехода с гистерезисом $20\text{--}30^\circ\text{C}$. Авторы трактовали превращение как тетрагонально-кубическое

и привели дифрактограмму, снятую при 2330°C и содержащую пять первых линий структуры флюорита. Однако дифрактограмма имеет заметно уширенные линии, при этом интенсивность второй линии (002) значительно выше, чем первой линии (111), что для структуры ZrO_2 типа флюорита не бывает и указывает либо на текстурированность поверхности, либо на проблемы с юстировкой аппарата при высокой температуре. Можно предположить, что уширение линий обусловлено температурным фактором, однако дифрактограмма кубического ZrO_2 , приведенная в работе Hubert [10] и снятая выше 2500°C , имеет четкие, узкие линии. Но если учесть, что для дополнительного нагрева фронтальной поверхности образца выше 2000°C Боганов с соавт. [9] использовали электронную пушку, то наблюдавшуюся искаженную флюоритовую структуру, скорее всего, следует приписать воздействию на поверхность образца мощного электронного пучка. Такой эффект наблюдали, например, в [25], когда под воздействием пучка ионов углерода поверхность тетрагонального образца $\text{ZrO}_2 + 3 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ приобретала кубическую структуру. В целом, можно заключить, что Боганов с соавт. [9] наблюдали около 2300°C фазовый переход в ZrO_2 , но не в кубическую структуру.

В 1974 г. Hubert [10] опубликовал результаты исследования полиморфных превращений в ZrO_2 в атмосфере воздуха вплоть до температуры плавления, используя рентгеновский дифрактометр в комбинации с отражательной печью с мощной ксеноновой лампой. Автор подчеркивает, что чистая кубическая фаза наблюдается не ниже 2500°C и приводит ее дифрактограмму, а также дифрактограммы моноклинной ZrO_2 при комнатной температуре и тетрагональной при 1800°C . Четкие дифрактограммы с узкими линиями не оставляют сомнений в правильности идентификации фаз. Указанная граница существования кубической фазы ZrO_2 около 2500°C совпадает с температурой $2490 \pm 20^\circ\text{C}$ второго пика, обнаруженного Noguchi et al. [4]. Тем не менее, Hubert [10] делает заключение о трех полиморфных формах ZrO_2 , но приводит еще девять рентгенограмм тетрагонального дублета 113, 311 в интервале температур $1600\text{--}2500^\circ\text{C}$, демонстрирующих появление и исчезновение неизвестного пика. Этот пик автор приписывает промежуточной кубической фазе, причем кубическая фаза потом снова появляется выше 2500°C . Совершенно ясно, что это не появление и исчезновение какой-то промежуточной кубической фазы, а наблюдение второй тетрагональной фазы t' . Просто из-за наложения дублетов двух тетрагональных фаз, у фазы t' остается видимой только линия 113, которую автор принимает за линию промежуточной кубической модификации.

Stubican and Ray [11] в 1977 г. опубликовали фазовую диаграмму системы $\text{ZrO}_2\text{--CaO}$, в которой приведен тетрагонально-кубический переход в ZrO_2 при $2369 \pm 50^\circ\text{C}$. Рентгеновские измерения проведены в восстановительной атмосфере $\text{He} + 5\% \text{ H}_2$ в интервале

Экспериментальные данные по высокотемпературным фазовым переходам в ZrO_2

Температура перехода, °C	Метод	Максимальная температура, °C	Условия эксперимента	Примечания	Год	Первый автор, ссылка
2285 ± 15	РФА	2400	Вакуум, азот. Суспензия ZrO_2 на W-нити	Дифрактограммы не приводятся	1962	Smith [7]
Между 2280 и 2342	РФА	2342	Суспензия на W-нагревателе	Дифрактограммы не приводятся. Наблюдалась отдельные пики	1963	Wolten [8]
2300 при нагреве, гистерезис 20–30°	РФА	2350	Вакуум $5 \cdot 10^{-6}$ mm Hg; W-нагреватель + электронная пушка	Дифрактограмма при 2330°C	1965	Боганов [9]
2340	ДТА	2700	Воздух	Фазовые диаграммы $ZrO_2-R_2O_3$	1968–1971	Rouanet [22,1]
2325 ± 20 2490 ± 20	ДТА	2700	Воздух. Солнеч. печь	Два перехода	1969	Noguchi [4]
Не ниже 2500	РФА	2700	Воздух, отражательная печь с ксеноновой лампой	Дифрактограмма чистой кубической фазы выше 2500 °C	1974	Hubert [10]
2369 ± 50	РФА	2400	He+5% H_2 ; образцы нагревались на лентах из W или Re	Дифрактограммы не приводятся	1977	Stubican [11]
> 2290	Нейтронно- нография	2400	Гелий	Дифрактограмма двухфазного образца при 2290°C	1985	Aldebert [12]

1700–2400°C, образцы нагревались на лентах из W или Re. Рентгенограммы ZrO_2 не приводятся.

Aldebert and Traverse [12] в 1985 г. опубликовали результаты нейтронографического исследования ZrO_2 ядерной чистоты до 2400°C в нейтральной (He) и восстановительной (присутствие угля) атмосферах. Авторы говорят о тетрагонально-кубическом переходе в нейтральной атмосфере около 2300°C и приводят три дифрактограммы при температурах 2025, 2165 и 2290°C. Первой температуре соответствует четкая дифрактограмма *t*-тетрагональной фазы, указаны индексы. При 2290°C на фоне *t*-тетрагональной фазы наблюдаются линии появившейся второй фазы, которые авторы приписывают, как и Hubert, кубической фазе. Однако присутствие *t*-тетрагональных линий не позволяет сделать однозначный вывод, кубическая это фаза или вторая тетрагональная. Дифрактограмма чистой кубической фазы ZrO_2 в нейтральной атмосфере не приводится, хотя исследования проведены до 2400°C. Такая дифрактограмма приведена для сильно восстановительных условий при температуре 2115°C, когда оксид имеет состав $ZrO_{1.910}$. Но особой ценности этот факт для проблемы полиморфизма ZrO_2 в окислительных условиях не

представляет. Известно, что сильно нестехиометричный оксид циркония при восстановлении углеродом действительно может иметь кубическую структуру даже после охлаждения до комнатной температуры, как показал Revcolevschi [26], так как эта фаза стабилизирована кислородными вакансиями.

Напомним, что до температуры 2500°C и выше никто из исследователей, кроме Hubert [10], в своих рентгеновских экспериментах попросту не доходил: обнаружив фазовый переход около 2300°C, его принимали за тетрагонально-кубический и дальнейший нагрев прекращали. Тогда возникает вопрос, какой фазовый переход отмечается всеми исследователями, включая термический анализ, при температуре около 2300°C? Ответ очевиден — это переход *t* → *t'* между двумя тетрагональными модификациями. Переход в кубическую модификацию протекает выше, около 2500 °C (таблица).

Детальный теоретико-групповой анализ температурных фазовых переходов в ZrO_2 был выполнен в работе [27] с использованием программ Кристаллографического сервера Бильбао (www.cryst.ehu.es), что позволило установить симметрию как промежуточных фаз, так и параметров порядка, ответственных за переходы в

каждую из них. Наряду с симметричным анализом был произведен *ab initio* расчет частот колебаний во всех наблюдаемых фазах, подтверждающий предложенную последовательность фазовых переходов.

4. О метастабильности t' -тетрагональной фазы

Авторы обзора [2] предложили метастабильно-стабильную фазовую диаграмму системы $ZrO_2-YO_{1.5}$ с температурой $t \leftrightarrow c$ перехода в чистом ZrO_2 при $2369^\circ C$ в предположении трех модификаций ZrO_2 .

Вообще говоря, метастабильность t' -фазы на фазовых диаграммах имеет смысл обсуждать только при условии, что этот факт твердо установлен экспериментально. Для этого необходимо и достаточно провести очевидный эксперимент: сравнить фазовый состав образцов в области существования t' -фазы при подходе к этой области с высоких и с низких температур. Если результаты отличаться не будут (при достижении равновесия, конечно), то эта область принадлежит диаграмме. Если же фаза t' метастабильна, то при подходе с низких температур ее не будет. Такой эксперимент был проведен в работе [5] при исследовании фазовой диаграммы $ZrO_2-Y_2O_3$ (0–12 mol.% Y_2O_3) методом отжига и закалки на 24-х составах в интервале температур 1300–2000°C. Эксперимент подтвердил неизменность фазового состава образцов и всех фазовых границ, включая область тетрагональных t' твердых растворов, при подходе к ним как с низких, так и с высоких температур. Это однозначно доказывает, что t' -твердые растворы принадлежат фазовой диаграмме и в этом смысле не являются метастабильными. А так как на диаграмме t' -твердые растворы не могут „висеть в воздухе“, а должны опираться на соответствующую полиморфную модификацию, следовательно, существует и t' -модификация ZrO_2 (в интервале температур от $2325 \pm 20^\circ C$ до $2490 \pm 20^\circ C$).

Диаграмма системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (0–20 mol.% Y_2O_3), ревизованная автором и расширенная до низких температур с учетом литературных данных Suzuki [28], опубликована в [29].

Интересно провести сравнение воздействий температуры и давления на полиморфные превращения в ZrO_2 . Наложение высоких давлений в интервале до 25 GPa приводит к переходу моноклинной структуры ZrO_2 сначала в одну орторомбическую модификацию, затем в другую [30]. Отметим сходство: при воздействии давления наблюдаются две орторомбические фазы, а при воздействии температуры — две тетрагональные фазы.

5. Заключение

Анализ первоисточников, посвященных прямым исследованиям высокотемпературных фазовых переходов

в ZrO_2 , приводит к заключению, что общепринятое мнение о существовании у диоксида циркония тетрагонально-кубического перехода около $2300^\circ C$ является ошибочным. Как следствие, ошибочным является и мнение, что диоксид циркония при обычном давлении имеет только три полиморфные модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. Правильной оказалась точка зрения, что ZrO_2 имеет четыре полиморфные модификации, включая две тетрагональные (t и t'). Около $2300^\circ C$ ($2325 \pm 20^\circ C$) проходит фазовый переход между тетрагональными фазами ($t \leftrightarrow t'$). Фазовый переход в кубическую модификацию ($t' \leftrightarrow c$) проходит при $2490 \pm 20^\circ C$.

Наличие у диоксида циркония четырех полиморфных модификаций снимает проблему метастабильности t' -тетрагональной фазы, кроме того, ведет к пересмотру диаграмм в области, примыкающей к ZrO_2 .

Благодарности

Автор выражает благодарность А.В. Кузьмину и В.Б. Балакиревой за ценные замечания и помощь в работе.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ 17-08-01227.

Список литературы

- [1] E.R. Andrievskaya. J. Europ. Ceram. Soc. 28, 2363 (2008).
- [2] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. Solid State Ionics **86-88**, 1131 (1996).
- [3] T. Liu, X. Zhang, X. Wang, J. Yu, L. Li. Ionics **22**, 2249 (2016).
- [4] T. Noguchi, T. Okubo, O. Yonemochi. J. Am. Ceram. Soc. **52**, 178 (1969).
- [5] В.П. Горелов. Тр. Института электрохимии УНЦ АН СССР **26**, 69 (1978). Изд-во РИСО УНЦ, Свердловск (1978).
- [6] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов: Справочник / Под ред. Ф.Я. Галахова. Наука, Л. (1985). Вып. 5. Двойные системы. Ч. 1. 384 с.
- [7] D.K. Smith, C.F. Cline. J. Am. Ceram. Soc. **45**, 249 (1962).
- [8] G.M. Wolten. J. Am. Ceram. Soc. **46**, 418 (1963).
- [9] А.Г. Боганов, В.С. Руденко, Л.П. Макаров. ДАН СССР **160**, 1065 (1965).
- [10] J. Hubert. Rev. Int. Hautes. Temper. Refract. **11**, 253 (1974).
- [11] V.S. Stubican, S.P. Ray. J. Am. Ceram. Soc. **60**, 534 (1977).
- [12] P. Aldebert, J.-P. Traverse. J. Am. Ceram. Soc. **68**, 34 (1985).
- [13] C. Ruff, F. Ebert. Z. Anorg. Allgem. Chem. **180**, 19 (1929).
- [14] T.H. Etsell, S.N. Flengas. Chem. Rev. **70**, 339 (1970).
- [15] P.S. Duwez, F.N. Brown, F. Odell. J. Electrochem. Soc. **98**, 356 (1951).
- [16] J. Lefevre. Ann. Chim. **8**, 117 (1963).
- [17] R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel. J. Am. Ceram. Soc. **60**, 399 (1977).

- [18] J.A. Krogstad, S. Kramer, D.M. Lipkin, C.A. Johnson, D.R.G. Mitchell, J.M. Cairney, C.G. Levi. *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, S1, S168 (2011).
- [19] И.В. Мазилин, Л.Х. Балдаев, Д.В. Дробот, Е.Ю. Марчуков, Н.Г. Зайцев. *Неорган. материалы* **52**, 865 (2016).
- [20] S.V. Ushakov, A. Navrotsky. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1463 (2012).
- [21] T. Noguchi, M. Mizuno, T. Yamada. *Bull. Chem. Soc. Jpn* **43**, 2614 (1970).
- [22] A. Rouanet. *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris* **267C**, 1581 (1968).
- [23] K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao. *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **73**, 85 (1974).
- [24] H.G. Scott. *J. Mater. Sci.* **10**, 1527 (1975).
- [25] С.А. Гынгазов, И.П. Васильев, А.П. Суржииков, Т.С. Франгульян, А.В. Чернявский. *ЖТФ* **85**, 132 (2015).
- [26] A. Revcolevschi. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* **7**, 73 (1970).
- [27] R.A. Evarestov, Yu. E. Kitaev. *J. Appl. Cryst.* **49**, 1572 (2016).
- [28] Y. Suzuki. *Solid State Ionics* **81**, 211 (1995).
- [29] В.П. Горелов. В сб.: Первая междунар. конф. по интеллектоемким технологиям в энергетике (физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов). Изд. дом „Ажур“, Екатеринбург (2017). С. 190.
- [30] O.A. Graeve. In: *Ceramic and Glass Materials (Structure, Properties and Processing)*. Springer Science+Business Media, N. Y. (2008). P. 169.

Редактор Ю.Э. Кутаев