

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

Гагарин Павел Георгиевич

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ОКСИДОВ ЛАНТАНОИДОВ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель
д.х.н. Гуськов В.Н.

Москва – 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	12
$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	15
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	17
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	18
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	21
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	23
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	25
Системы оксид циркония – тяжелые лантаноиды (Tb-Lu)	28
Заключение	33
2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.	35
2.1. Техника и методика эксперимента	35
2.2. Дифракционные исследования	37
2.3. Электронно-микроскопические исследования	37
2.4. Методика проведения калориметрических измерений.	40
2.5. Идентификация образцов.	43
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	47
3.1.1. Цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	47
3.1.2. Цирконат празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	49
3.1.3. Цирконат неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	51
3.1.3. Цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	53
3.1.4. Цирконат европия $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	58
3.1.5. Цирконат гадолиния $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	65
3.2.1. Твердый раствор $\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	69
3.2.2. Твердый раствор $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	72
3.2.3. Твердый раствор $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	75
3.2.4. Твердый раствор $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	78
3.2.5. Твердый раствор $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	81

3.3.1. Состав $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	88
3.3.2. Состав $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	89
3.4. Взаимные твердые растворы $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$	89
3.4.1. Твердый раствор $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$	90
3.4.2. Твердый раствор $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	92
3.4.3. Твердый раствор $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	95
3.4.4. Твердый раствор $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	98
3.5. Особенности поведения теплоемкости цирконатов и твердых растворов.	101
3.6. Оценка аномального вклада в теплоемкость (аномалия Шоттки).	108
ВЫВОДЫ	113
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	115
Приложение I.	127
Приложение II.	134

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. В течение последних десятилетий повышенный интерес представляет разработка химически инертных тугоплавких материалов для создания различных функциональных керамик, огнеупоров и термобарьерных покрытий, способных работать при высоких температурах. По жаростойкости в окислительной атмосфере оксидная керамика наиболее устойчива, поэтому высокотемпературные оксидные материалы, способы их получения и свойства являются объектами особого внимания. С разработкой новых керамических теплозащитных материалов, превосходящих по функциональным свойствам стабилизированный иттрием диоксид циркония (YSZ), связывают повышение эффективности энергетических установок. Анализ литературных данных по свойствам соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония показывает, что по химической стойкости, низкой теплопроводности, термической стабильности и другим характеристикам материалы на основе этих соединений могут рассматриваться как альтернатива (YSZ). Высокая практическая значимость этих веществ обеспечивается отсутствием фазовых переходов в широком температурном интервале. Помимо подходящих для создания термобарьерных слоев теплофизических свойств, они рассматриваются как новые твердые электролиты с высокой кислород-ионной проводимостью, проявляют диэлектрические, пьезо- или ферроэлектрические, а также флюоресцентные и фосфоресцентные свойства, могут быть использованы как материалы электронной техники, а также как катализаторы. Их радиационная стойкость может быть использована для иммобилизации радиоактивных отходов и пр. Учитывая не слишком широкую доступность большинства лантаноидов, приоритетным направлением применения следует считать пленки и покрытия. Перспективы использования оксидных материалов, как в виде объемных образцов, так и пленок, особенно в высокотемпературных условиях, требуют

анализа их устойчивости в контакте с подложкой или с окружающими твердыми, жидкими и газообразными средами. Получение экспериментальных равновесных данных в этих условиях, и, прежде всего, при высоких температурах, представляет серьезную проблему, поэтому наиболее предпочтительно проведение термодинамического моделирования. Основу для таких расчетов составляют данные по температурной зависимости теплоемкости, энтропии, приращения энтальпии и свободной энергии Гиббса, однако необходимые для проведения таких расчетов и оценок термодинамические свойства соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов изучены недостаточно полно, а для ряда веществ и вовсе отсутствуют.

Таким образом, **цель работы** состоит в разработке термодинамических основ получения новых высокотемпературных функциональных материалов на основе соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов.

В качестве **объектов исследования** были выбраны поликристаллические цирконаты лантаноидов со структурой пирохлора $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La-Gd}$), $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Gd, Dy}$) и твердые растворы со структурой флюорита $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ ($\text{Ln} = \text{Tb-Tm}$).

Достижение указанной цели включает в себя решение следующих **задач**:

1. Синтез однофазных образцов соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов
2. Идентификация образцов: РФА, ДСК, РЭС, электронная микроскопия.
3. Изучение термического поведения цирконатов и твердых растворов в диапазоне температур 300-1700 К методами ДСК и РФА.
4. Измерение изобарной теплоемкости C_p методами адиабатической (10-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (>340 К).

5. Сглаживание экспериментальных значений теплоемкости и расчет термодинамических функций: энтропии, приращения энтальпии и приведенной энергии Гиббса.

Научная новизна работы.

В результате проведенной работы были

- определены особенности формирования кристаллических структур цирконатов лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (La-Gd), твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy) при использовании метода обратного осаждения и необходимые условия для получения цирконатов со структурой пирохлора;
- измерены значения изобарной теплоемкости 14 соединений и твердых растворов методом адиабатической (5-340 К) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (340-1400 К), из них впервые значения теплоемкости получены для цирконата празеодима (10-1400 К), цирконата самария (5-60 К), цирконата гадолиния (340-1400 К) и всех двойных и тройных твердых растворов при 10-1400 К;
- по сглаженным значениям теплоемкости проведен расчет термодинамических функций, включая энтропию, приращение энтальпии и приведенную энергию Гиббса;
- проведена оценка величины аномального вклада в теплоемкость (аномалия Шоттки) для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$;
- определена температурная зависимость (290-1170 К) параметров кубической ячейки твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит) и рассчитан линейный коэффициент термического расширения.

Практическая значимость работы. Проведенные исследования на синтезированных и идентифицированных образцах соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов всего ряда лантаноидов (за исключением церия, прометия, иттербия и лютеция) позволили определить

температурные зависимости теплоемкости и рассчитать термодинамические функции этих веществ в интервале температур ~5-1400 К. Полученный массив термодинамических данных может быть использован для моделирования химических процессов с участием изученных веществ, разработки новых функциональных материалов, оценки их устойчивости в экстремальных условиях, расчета теплофизических величин и внесен в термодинамические базы данных. Подтверждено отсутствие фазовых переходов с изменением структурных параметров в изученном температурном интервале, что важно при использовании этих веществ в термоциклических и высокотемпературных процессах.

Основные положения выносимые на защиту:

1. Особенности синтеза методом обратного осаждения кристаллических равновесных цирконатов лантаноидов со структурой пирохлора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (La-Gd), твердых растворов со структурой флюорита состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов со структурой пирохлора $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Nd, Sm, Gd, Dy) и необходимые условия получения соединений со структурой пирохлора.
2. Подтверждение отсутствия структурных превращений изученных веществ в температурном интервале ~5-1700 К.
3. Результаты измерения изобарной теплоемкости методом адиабатической калориметрии при низких (5-340 К) и методом ДСК при высоких температурах (340-1400 К).
4. Результаты расчета термодинамических функций соединений и твердых растворов диоксида циркония и оксидов лантаноидов со структурами флюорита и пирохлора – приращение энтальпии, энтропия и приведенная энергия Гиббса, а также стандартные свойства при 298.15 К.

Личный вклад автора:

Основу диссертационной работы составляют результаты научных

исследований, проведенных автором за время обучения в очной аспирантуре ИОНХ РАН в лаборатории термического анализа и калориметрии за период 2014-2018 гг.

Постановка направления и задач исследований, планирование, синтез, идентификация образцов и проведение измерений изобарной теплоемкости с последующим расчетом термодинамических функций происходили при непосредственном участии диссертанта. Личный вклад автора состоит также в анализе литературы, интерпретации полученных данных и подготовке их к публикации в виде научных статей, а также в форме докладов на научных семинарах и конференциях.

Диссертация соответствует паспорту специальности 02.00.04 – физическая химия в пункте 2. Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов.

Работа выполнена в лаборатории термического анализа и калориметрии ИОНХ РАН при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 15-03-04388). Автор выражает глубокую благодарность сотрудникам лаборатории термического анализа и калориметрии за постоянное внимание и помощь в работе научному руководителю д.х.н. В.Н. Гуськову, д.х.н. К.С. Гавричеву, к.х.н. А.В. Тюрину, к.х.н. М.А. Рюмину, к.х.н. А.В. Хорошилову, н.с. Г.Е. Никифоровой, к.х.н. А.Е. Баранчикову и д.х.н. А.В. Шляхтиной.

Апробация работы. Результаты работы были представлены на конференциях: V Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2015); 10-й Всероссийский симпозиум с международным участием Термодинамика и материаловедение (Санкт-Петербург, 2015); VI Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2016); VII Конференция молодых ученых по общей

и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2017); Труды научного семинара памяти профессора И.Л. Ходаковского, сборник материалов. (Дубна, 2017); VIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии ИОНХ РАН (Москва, 2018); XX International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (Nizhny Novgorod, 2015); International Conference on Thermal Analysis and Calorimetry in Russia (RTAC-2016) (St. Petersburg, 2016); XXI International conference on chemical thermodynamics in Russia (RCCT-2017) (Novosibirsk, 2017); 4th Central and Eastern Europe Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (CEEC-TAC4) (Chisinau, Moldova, 2017); Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» и XII Всероссийского симпозиума с международным участием «Термодинамика и материаловедение». (Санкт-Петербург, 2018); VIII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». (Тверь, 2018).

Публикации по теме работы. Материалы диссертации опубликованы в 16 работах, в 3 статьях в рецензируемых журналах, индексируемых в Web of science, и входящих в Перечень ВАК РФ и 13 тезисах докладов на российских и международных конференциях.

1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНАТОВ ЛАНТАНОИДОВ.

Цирконаты лантаноидов $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ кристаллизуются в структурах пирохлора и флюорита и имеют высокие температуры плавления. Эти соединения проявляют целый ряд свойств, позволяющих предполагать высокую практическую значимость разработки новых функциональных материалов на их основе. В частности, они рассматриваются как новые твердые электролиты с [1] высокой кислород-ионной проводимостью [2,3]. Отсутствие фазовых переходов в широком интервале температур, высокий коэффициент температурного расширения и низкая теплопроводность позволяют считать их перспективными в качестве термобарьерных материалов [2]. Они проявляют диэлектрические, пьезо- или ферроэлектрические, а также флюоресцентные и фосфорисцентные свойства, могут быть использованы как материалы электронной техники, а также как катализаторы [4-11]. Цирконаты РЗЭ обладают химической и радиационной устойчивостью, высокой емкостью по отношению к радионуклидам и считаются перспективными для иммобилизации высокоактивных отходов ядерной энергетики, также представляют интерес как люминесцентные материалы [12-24].

Изучению фазовых равновесий в этих системах в области температур 1500-2900 °С уделено внимание в публикациях [25-38], тогда как при температурах ниже 1500 °С из-за крайне низких скоростей диффузии исследовать равновесия весьма затруднительно. С практической точки зрения низкие скорости диффузии в этих системах позволяют предполагать медленную скорость деградации керамических материалов и их высокую живучесть в области температур до 1500 °С. Фазовые диаграммы двойных оксидных систем характеризуются полиморфизмом обоих компонентов и наличием высокотемпературных эвтектик [39-44].

Подробный анализ структурных превращений, происходящих в цирконатах лантаноидов, проведен в работе [45]. Отметим, что цирконаты первой половины ряда La-Gd имеют структуру пирохлора $Fd\bar{3}m$, а второй половины (Tb-Lu) — флюорита $Fm\bar{3}m$, при этом координационное число циркония изменяется от 4 до 6. Для этих соединений характерно проявление двусторонних отклонений от стехиометрии по разрезу $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{Zr}_2\text{O}_3$ в довольно широких пределах, а также кислородная нестехиометрия. Автор [45] отмечает, что стехиометрические цирконаты Nd, Sm-Gd всегда содержат антиструктурные дефекты в катионной и вакансии кислорода в анионной подрешетках, причем их количество зависит от условий синтеза. Наиболее перспективными являются цирконаты лантана, самария, гадолиния, их взаимные твердые растворы и твердые растворы на их основе с участием других лантаноидов. Цирконаты лантаноидов плавятся конгруэнтно при значительных температурах $\sim 2300\text{-}2500$ °C [46]. Плавление предваряется фазовым переходом пирохлор — дефектный флюорит в случае Nd (2300 °C), Sm (2000 °C), Gd (1530 °C), тогда как для лантана такого перехода не наблюдали и в равновесных условиях образования твердого раствора со структурой флюорита не происходит [47,48]. Расчетная температура фазового перехода для цирконата лантана превышает температуру плавления. Образование соединения $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ структурного типа пирохлора характерно для легких лантаноидов La-Gd, и ограничено соотношением радиусов катионов $r_{\text{Ln}(3+)}/r_{\text{Zr}(4+)} > 1.46$ [49]. При меньшем соотношении радиусов (Tb-Lu) образования пирохлоров в области протяженных твердых растворов со структурой флюорита не наблюдается [50]. Однако для высокотемпературных материалов на основе оксида циркония и тяжелых лантаноидов отсутствие соединения стехиометрического состава с узкой областью гомогенности $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ с точки зрения технологичности скорее является преимуществом, так как исключает необходимость соблюдения точных стехиометрических соотношений при синтезе. В ряде работ предполагается, что этот фазовый переход является переходом второго рода и сопровождается сравнительно

небольшими структурными переменами. Идентификации фазового перехода уделено значительное внимание, поскольку эти соединения рассматриваются как основа термобарьерных высокотемпературных материалов, а также то, что высокотемпературная фаза имеет кислородную проводимость, однако эти исследования были выполнены на закаленных образцах [48, 49]. В работе [50] сообщают о получении метастабильных пироксидов при 700 °С для Sm и Gd при синтезе соосаждением, что объясняется кинетическими затруднениями при кристаллизации из аморфного состояния. Уточнить характер фазовых равновесий при высоких температурах возможно при использовании методов ДТА/ДСК и высокотемпературного рентгена, однако данных о таких систематических исследованиях в литературе сведений нет.

Изучение теплоемкости выполнено только для некоторых цирконатов, что, по-видимому, связано с трудностями в синтезе образцов удовлетворительного качества в необходимом объеме, особенно цирконатов тяжелых лантаноидов (Tb-Lu). Как и следовало ожидать, наиболее изученным в плане термических и термодинамических свойств является цирконат лантана.

La₂Zr₂O₇. Диаграмма плавкости приведена на рис. 1. Цирконат лантана кристаллизуется в структуре пироксидов и имеет двустороннюю область гомогенности (P_у). Максимальная температура плавления составляет 2265 °С. В области составов ~50 мол. % кристаллизуется высокотемпературная кубическая фаза С. Других соединений в этой системе не обнаружено.

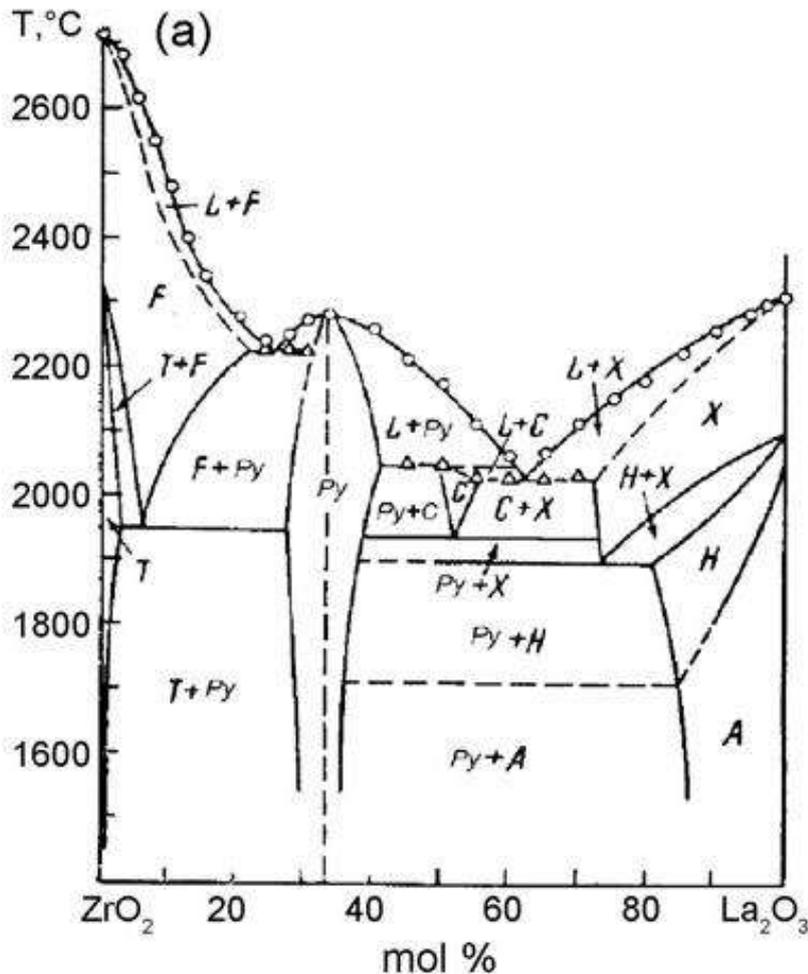


Рис. 1. Фазовая диаграмма двойной системы ZrO_2 – La_2O_3 [42]

Теплоемкость цирконата лантана впервые была измерена в работе [51] в интервале 4-400 К методом адиабатической калориметрии (рис. 2) и drop-калориметрии от 500 до 900 К, и экстраполирована до 1000 К. Образец был синтезирован из предварительно приготовленных оксидов, взятых в стехиометрических количествах, спрессованных и отожженных в аргоне при 1773 К в течение 10 часов. Отжиг проводили несколько раз под контролем РФА, по окончании образец имел кубическую симметрию разупорядоченного пирохлора с параметром кубической решетки $a = 1.08042$ нм и пространственной группой $Fd\bar{3}m$. Для расчета термодинамических функций калориметрией растворения ($Pb_2V_2O_5$) была определена энтальпия образования цирконата лантана из оксидов, которая составила -135.8 ± 6.4 кДж/моль, стандартная энтальпия образования из элементов составила $\Delta_f H^0_{298.15} = -130 \pm$

6.8 кДж/моль [52]. Авторы утверждают, что опубликованная ранее [53] величина теплоты образования из оксидов -125.9 кДж/моль завышена из-за некорректной постановки калориметрического эксперимента. Авторы [54] также синтезировали цирконат лантана из стехиометрической смеси оксидов и провели измерения теплоемкости с помощью drop-калориметрии в интервале температур 888-1550 К.

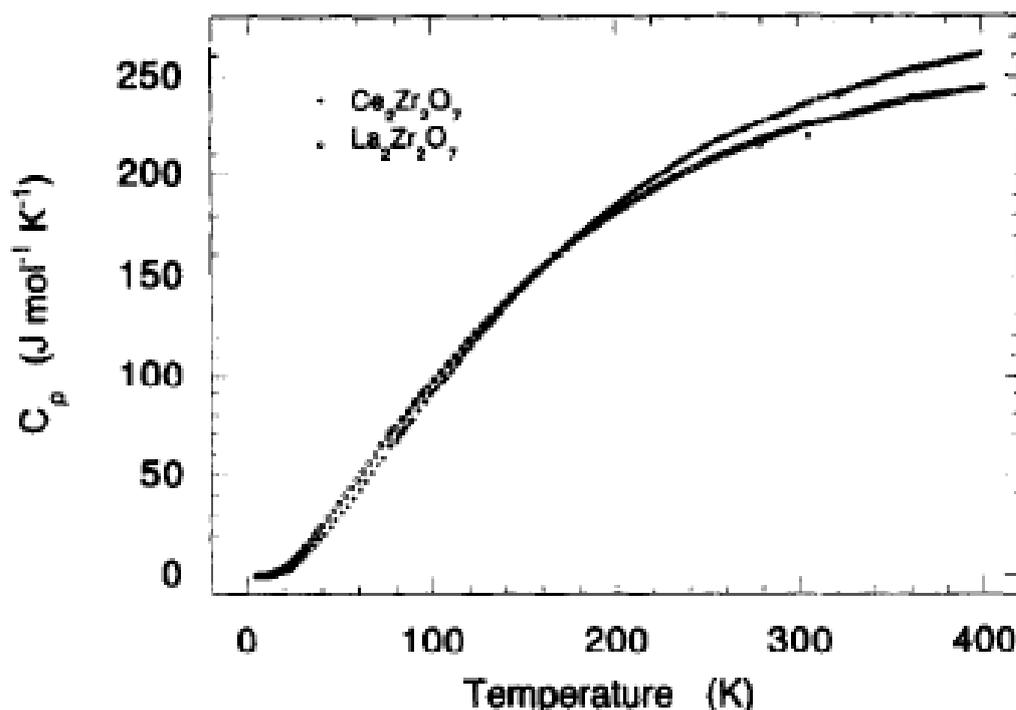


Рис. 2. Теплоемкость цирконата лантана и церия по данным [51].

В работе [55] приведено исследование энтальпии образования цирконата лантана из оксидов растворением в молибдате натрия ($3Na_2O \cdot 4MoO_3$) и борате свинца ($2PbO \cdot V_2O_3$) и получено значение -107.3 ± 5.1 кДж/моль, а рассчитанная стандартная энтальпия образования из элементов составила -4102.2 ± 6.0 кДж/моль. Такое отличие от предыдущих значений авторы [55] объясняют более совершенной техникой измерений, в которой перемешивают калориметрический раствор инертным газом, а также использованием более точных значений энтальпий растворения исходных оксидов. Отметим, что авторы [55] провели измерения и расчеты с учетом отклонений от стехиометрии по металлам в приготовленных образцах. Сравнение различных данных по

энтальпии образования цирконата лантана приведены в табл. 1. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции цирконата лантана из работы [51] приведены в Приложении I, Табл.1.

Таблица 1. Стандартная энтальпия образования $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ из оксидов.

Метод	$\Delta_{f,ox}H^0_{298.15}$, кДж/моль	Ссылка
Дроп-калориметрия растворения	- 107.3 ± 5.1	[55]
Расчетная оптимизация термодинамических данных	- 110.1	[56]
Гальванические измерения	- 133.8 ± 5	[57]
Калориметрия растворения	- 135.8±6.4	[52]
Калориметрия в кислородной бомбе	- 125 ± 20	[45]
Оценка из межатомного расстояния La-O	- 125.2	[41]

Важным результатом [54] является уточнение температуры плавления цирконата лантана 2295 ± 10 °С, оценка энтальпии плавления 350 кДж/моль и экспериментальное подтверждение отсутствия фазового перехода пироклорфлюорит.

Высокотемпературную теплоемкость измеряли в работе [54]:

$$C_p = 260.811 + 1.78291 \cdot 10^{-2} \cdot T - 379680/T^2$$

$\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Теплоемкость цирконата церия измерена в адиабатическом калориметре в интервале температур 4-400 К и дроп-калориметрией в интервале 500-900 К в работе [51] (рис. 2). Для измерений синтезировали образец из приготовленных оксидов отжигом прессованной стехиометрической смеси в атмосфере аргона при температуре 1823 К и последующим дополнительным отжигом 2 час в смеси (Ar + 5% H_2) для предотвращения окисления церия до 4+. Образец перемалывали, проводили РФА и затем процедуру отжига повторяли

до получения чистого $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Аналогично был подготовлен препарат цирконата церия и в работе [58]. Измерения проведены гибридным адиабатическим релаксационным методом в интервале температур 0.4 — 305 К и drop-калориметрией в интервале 531-1556 К и получены результаты, которые отличаются от приведенных ранее значений. Предполагается, что авторам [51] не удалось избежать окисления церия в приготовленных образцах и частичного образования флюоритной фазы. Было показано, что пирохлор легко окисляется при 450 — 700 К и переходит во флюорит $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_{7+\delta}$. В атмосфере аргона при нагревании до 1573 К также происходит медленное окисление до флюорита, поэтому результаты [51] следует считать ошибочными. Это подтверждается в работе [58], где показано, что данные [51] не вписываются в общий тренд теплоемкости серии La – Gd. Рентгенограмма исследованного в [58] образца приведена на рис. 3. Авторы утверждают, что рентгенограмма соответствует структуре пирохлора без посторонних включений. Найденный параметр решетки составил, $a = 1.07412(3)$ нм. На этом образце были проведены измерения низкотемпературной теплоемкости до температуры 305 К (Приложение I, Табл. 2).

Максимальная температура плавления составляет 2150 °С. Оценка энтальпии образования цирконата церия из оксидов выполнена в [51] из межатомного расстояния Ce-O₂ она составила -121.1 кДж/моль, а с проведенной поправкой авторы рекомендовали значение -131.7 ± 6.5 кДж/моль. Других значений в литературе пока не найдено.

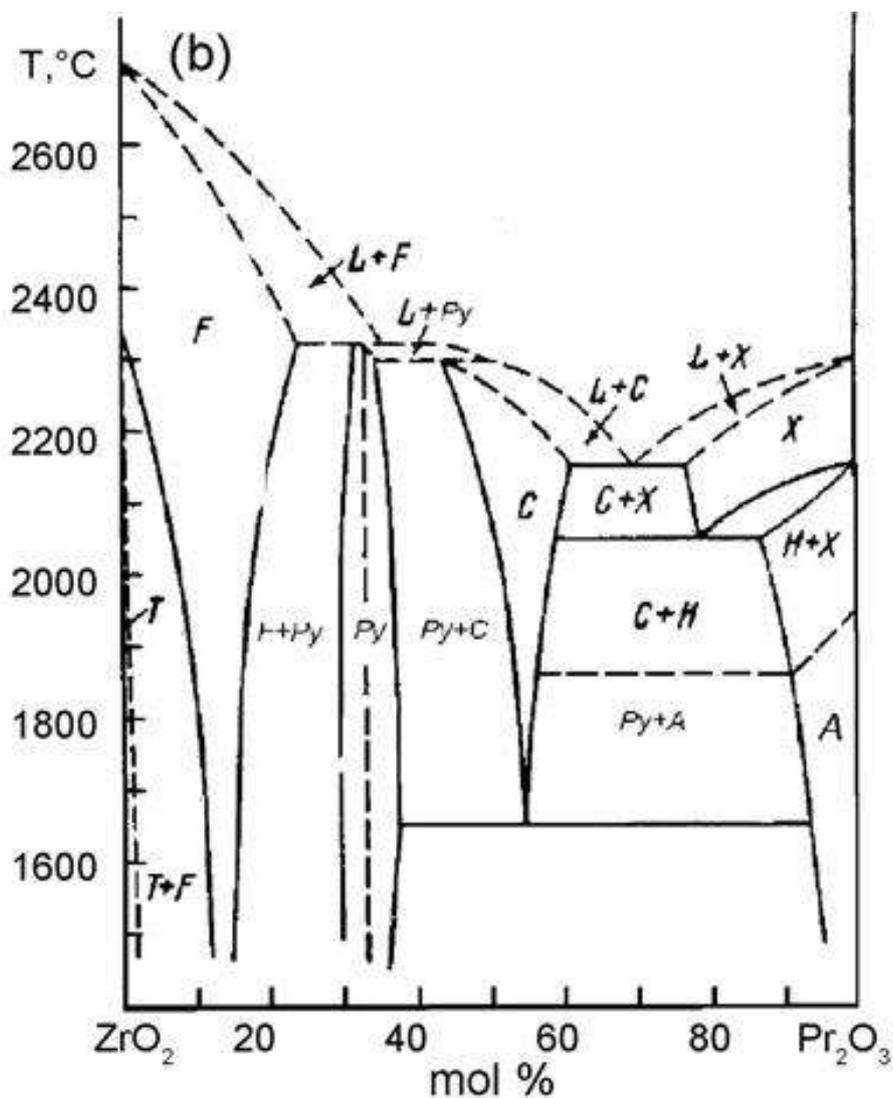


Рис. 4. Фазовая диаграмма двойной системы $ZrO_2 - Pr_2O_3$ [42].

Достоверных сведений об измерениях или оценке теплоемкости не найдено. В работе [61] изучали состав газовой фазы в системе $Pr_6O_{11} - ZrO_2$ и в парах были найдены молекулы $PrO(v)$, $ZrO_2(v)$, $ZrO(v)$. Было определено, что парциальное давление $PrO(v)$ пропорционально мольной доле оксида празеодима Pr_6O_{11} . При температурах 2180 – 2280 °C происходит полная отгонка более летучего оксида празеодима [62].

$Nd_2Zr_2O_7$. Фазовые равновесия в системе оксид неодима – оксид циркония представлены на рис. 6. Цирконат неодима кристаллизуется в структуре пирохлора и имеет максимальную температуру разложения в твердой фазе,

равную 2350 °С. Двусторонняя область гомогенности увеличивается с ростом температуры и носит ретроградный характер [42].

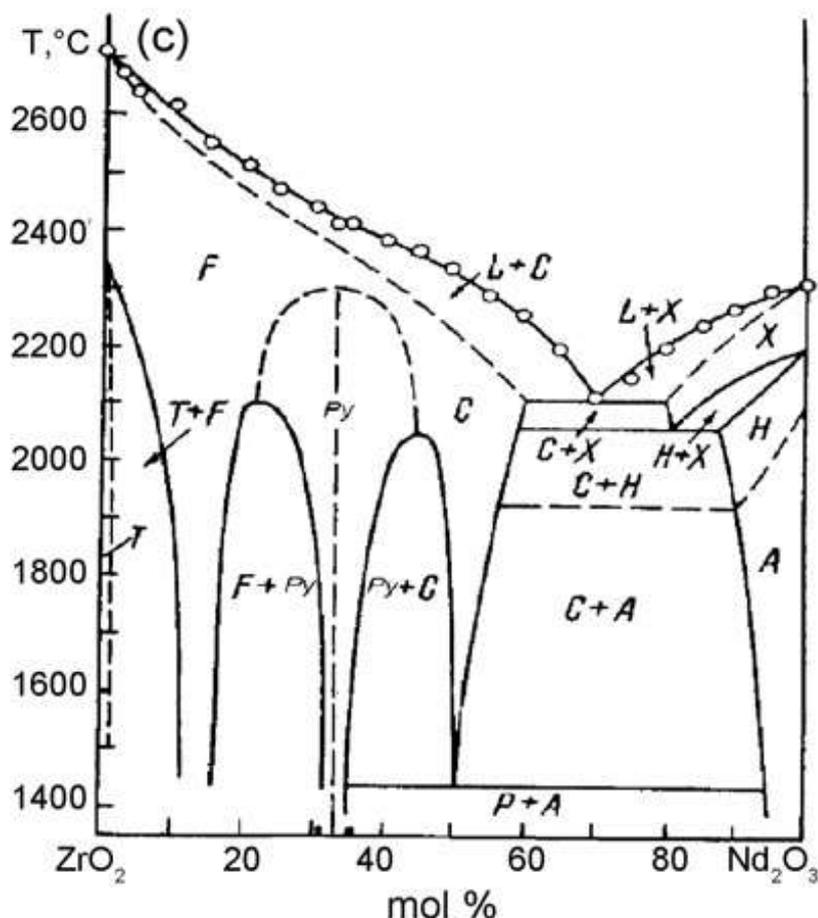


Рис.5. Фазовая диаграмма двойной системы ZrO₂-Nd₂O₃ [42].

Теплота образования из оксидов впервые была определена в [53] и составила -110.9 кДж/моль, ее оценка из межатомного расстояния Nd-O, выполненная в [51], равна -112.9 кДж/моль, а с учетом поправки [51] -127.3 ± 6.6 кДж/моль. Низкотемпературную теплоемкость измеряли в [63] адиабатической калориметрией и гибридным адиабатическим релаксационным методом в интервале температур 0.45-400 К (Приложение I, Табл. 3). Аномалию теплоемкости наблюдали при 7.2 К. Образцы готовили золь-гель методом с контролем РФА. Плотность полученного образца составила 97% от теоретической, а рассчитанный параметр решетки $a = 1.07$ нм. Высокотемпературная теплоемкость была измерена методом дгор-калориметрии

в работе [54] в интервале 298-1500 К C_p , Дж/(моль·К):

$$C_p = 278.820 \pm 7.941 + (8.14421 \pm 1.11407) \cdot 10^{-2} \cdot T - (4.31176 \pm 0.47074) \cdot 10^6/T^2$$

Результаты измерения теплоемкости методом ДСК [53] приведены на рис. 6, в аналитическом виде представлены следующим выражением (573-1373 К и 293-313 К [54]):

$$C_p, \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} = 274.1864 + 0.02736 \cdot T - 4399651/T^2$$

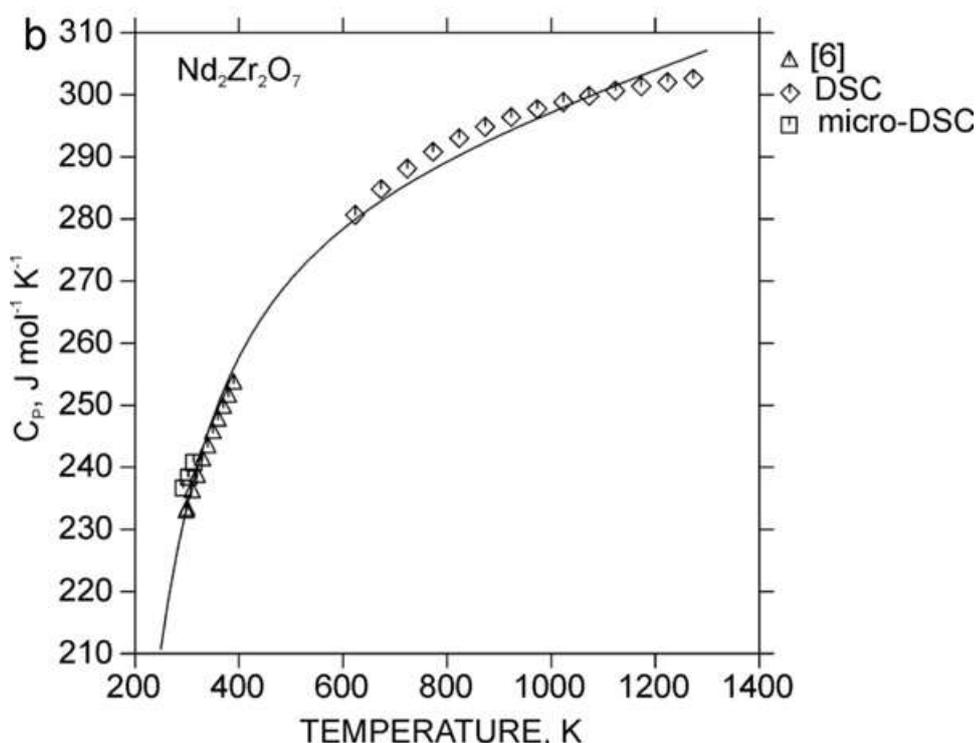


Рис. 6. Теплоемкость цирконата неодима по данным [64].

Температуропроводность и теплопроводность цирконата неодима со структурой пирохлора была измерена в [65] методом лазерной вспышки. Зависимость температуропроводности приведена на рис. 7. в сравнении с цирконатом лантана. Расчет теплопроводности показал ее постоянное значение 1,33 Вт/м·К в интервале температур 500 – 1600 К, что примерно на 20% ниже, чем у лантана.

Процессы сублимации в системе $\text{Nd}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ изучали в работах [66, 67] методом кнудсеновской масс-спектрометрии из вольфрамовых ячеек. В парах были обнаружены молекулы $\text{NdO}(v)$, $\text{ZrO}_2(v)$, $\text{ZrO}(v)$, и построена диаграмма

состав – парциальные давления. Также как и для цирконата празеодима, наблюдается отгонка более летучего оксида неодима при высоких температурах (2200 -2300 °С).

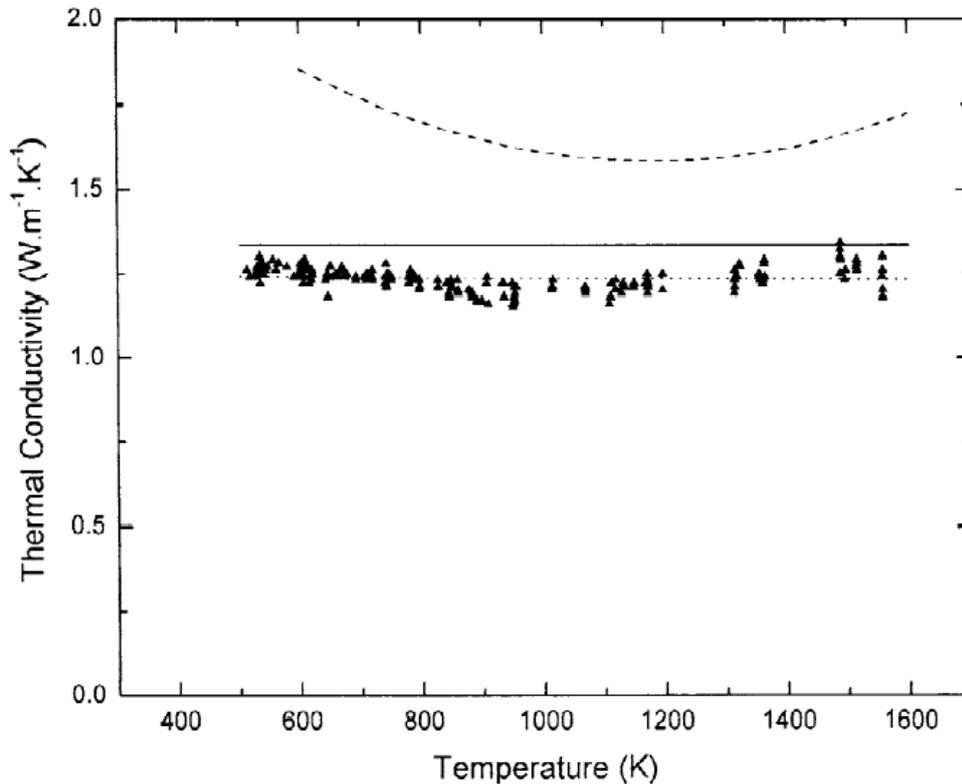


Рис. 7. Температуропроводность цирконата неодима [65] (сплошная линия) в сравнении с цирконатом лантана (пунктирная линия).

Sm₂Zr₂O₇. Диаграмма плавкости системы Sm₂O₃ – ZrO₂ приведена на рис. 8, [42]. Соединение состава Sm₂Zr₂O₇ со структурой пирохлора имеет максимальную температуру существования 2080 °С и стандартную теплоту образования из оксидов -106,8 кДж/моль. При более высокой температуре соединение существует в структуре флюорита, максимальная температура плавления составляет 2375 °С, а теплота плавления равна 9930 кДж/моль. Несколько иные данные представлены в работе [68], где максимальная температура существования пирохлора Sm₂Zr₂O₇ составляет 1940 °С. В этой же работе даны результаты измерения низкотемпературной теплоемкости цирконата самария методом адиабатической калориметрии в интервале 60 – 300

К. Параметр решетки определен как, $a = 1,0596$ нм. Теплоемкость и термодинамические свойства приведены в Приложение I, Табл. 4.

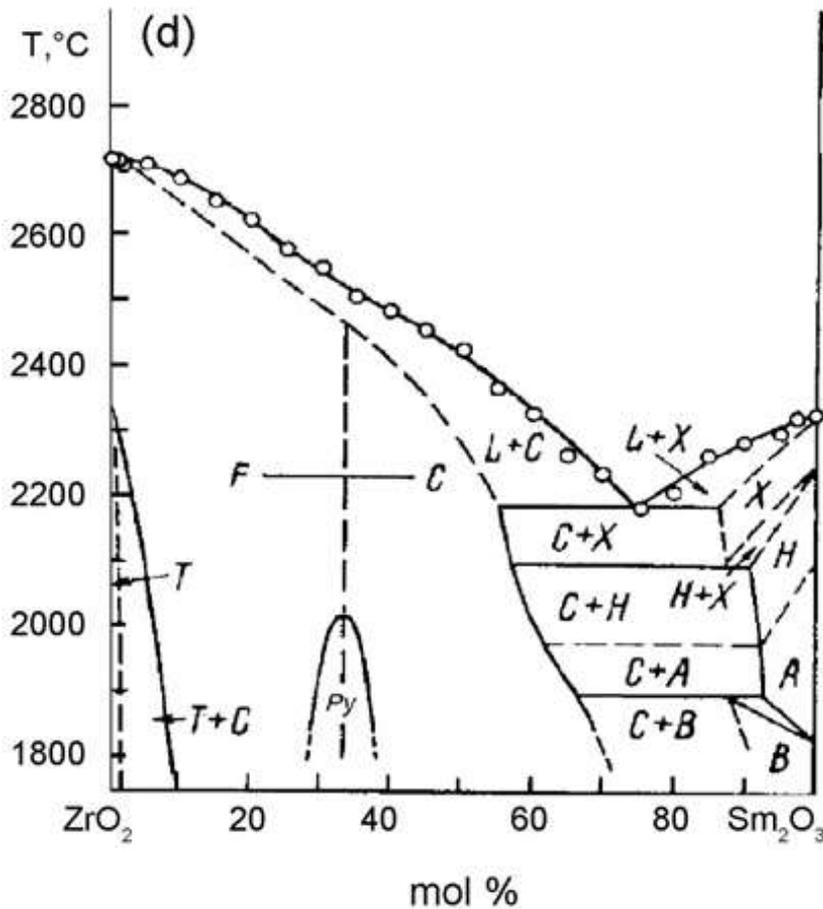


Рис. 8. Фазовая диаграмма двойной системы $ZrO_2-Sm_2O_3$ [42].

Об измерениях высокотемпературной теплоемкости методом ДСК сообщают в работе [64], где приводится аналитическое выражение для теплоемкости:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 312,528 - 0,000238 \cdot T - 7116731/T^2,$$

а также графический вид, рис. 9.

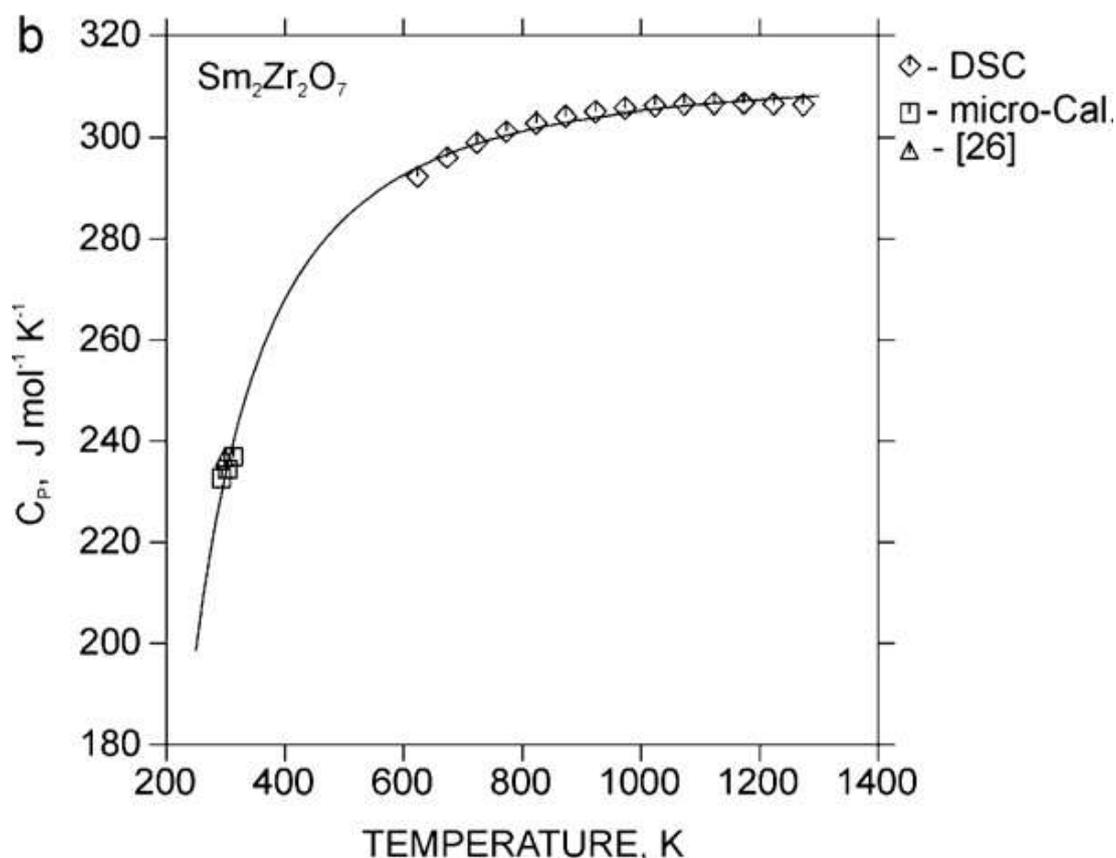


Рис.9. Теплоемкость цирконата самария [64].

Термофизические свойства цирконата самария были измерены в работе [69] с помощью высокотемпературного дилатометра в интервале 100 -1200 °С и методом лазерной вспышки на приборах фирмы NETZSCH. В работе [70] проведено сравнение теплопроводности пироксидов лантана, неодима и самария и показано, что наименьшей теплопроводностью характеризуется $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Диаграмма плавкости системы $\text{Eu}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ приведена на рис. 10. по данным [42]. Соединение $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пироксидов характеризуется следующими параметрами решетки, $a = 1.0554$ нм, максимальная температура существования пироксидов составляет 2080 °С, теплота образования из оксидов – 80 кДж/моль, из элементов - 3941.0 кДж/моль.

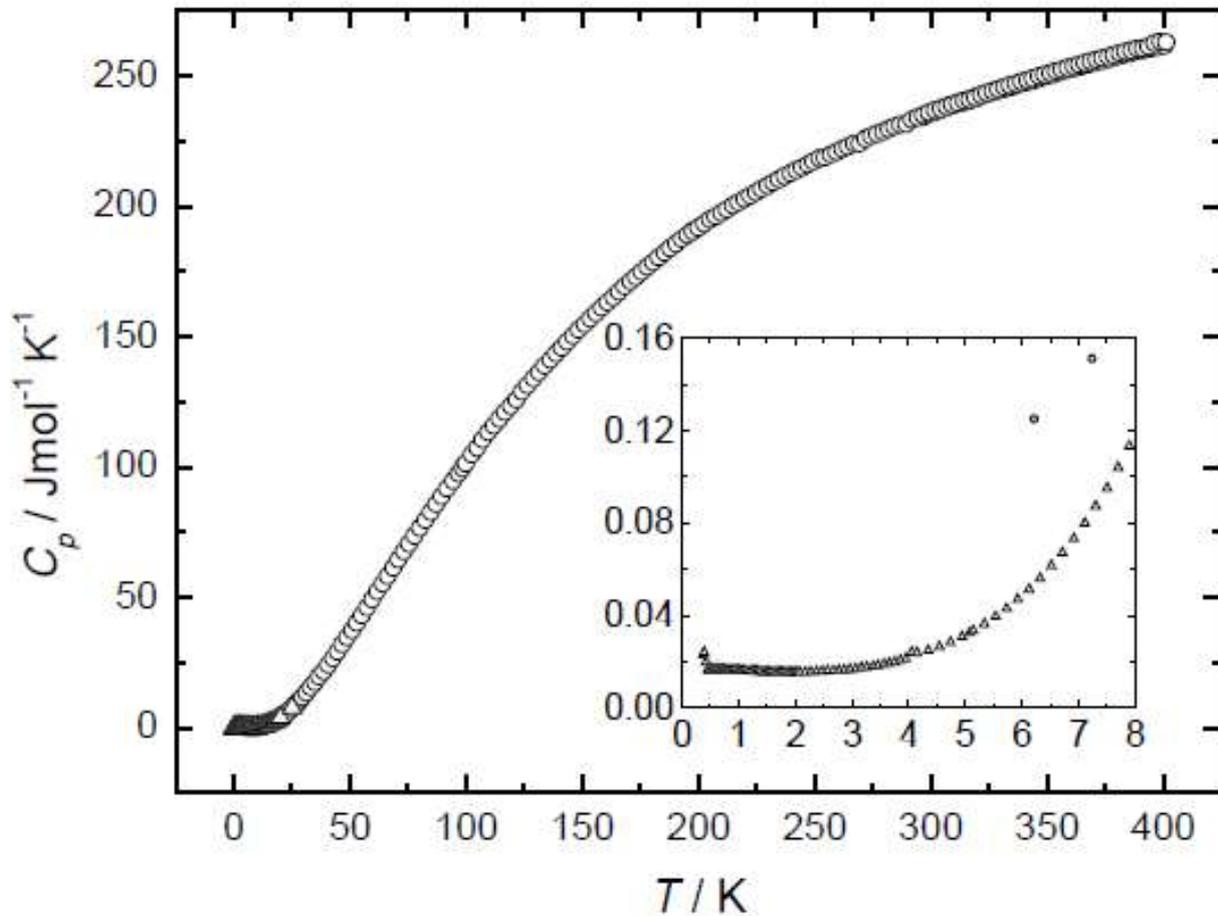


Рис. 11. Теплоемкость цирконата европия [70,64].

Gd₂Zr₂O₇. Цирконат гадолиния в структуре пирохлора кристаллизуется с параметром, $a = 1.0528$ нм, рис.12. Стандартная энтальпия образования из оксидов составляет 75,8 кДж/моль, а максимальная температура плавления кубической фазы 2180 °С. Температура фазового перехода пирохлор – флюорит не определена из-за низкой скорости диффузии компонентов соединения.

Низкотемпературная теплоемкость в интервале 10 - 400 К была измерена методом адиабатической калориметрии в [59]. Для этого был синтезирован образец цирконата гадолиния со структурой пирохлора, $a = 1.051$ нм и массой 17,1 г. Теплоемкость также была измерена в интервале 0,36 – 29 К с помощью PPMS (рис. 13). Дополнительный вклад в термодинамические свойства вносит компонент Шоттки, который авторы [59] оценивают значительной величиной

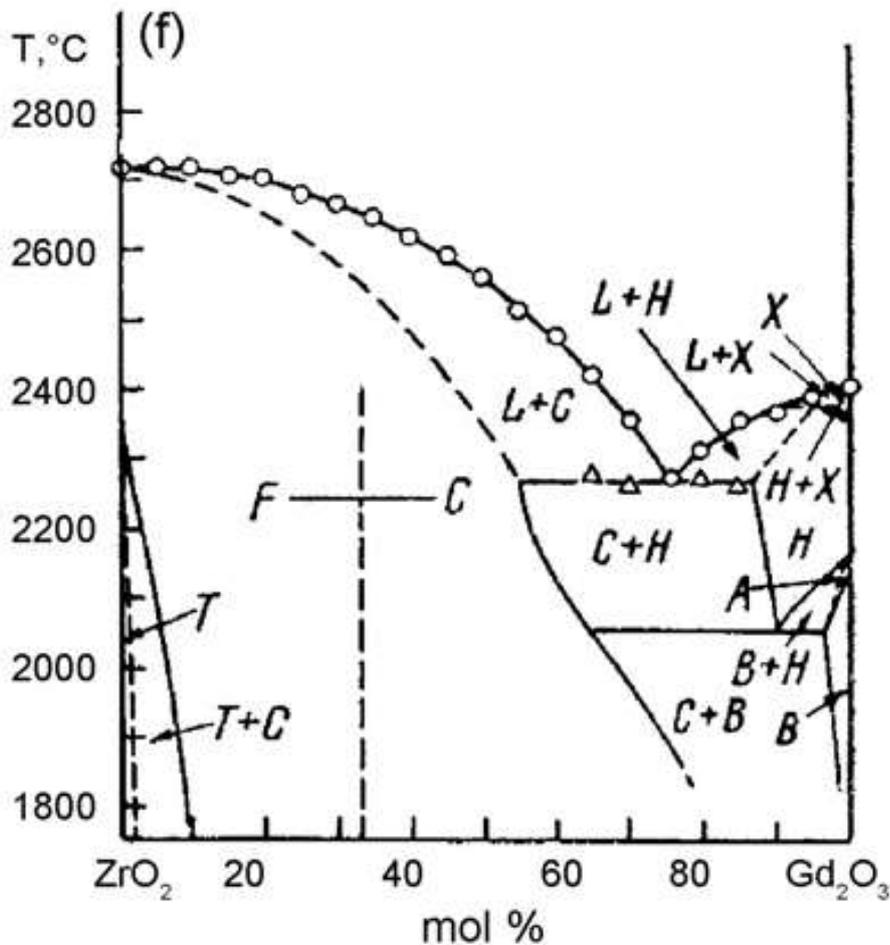


Рис. 12. Фазовая диаграмма двойной системы $ZrO_2 - Gd_2O_3$ [42].

35,430 Дж/моль·К = 1,025·(2R·ln8) для энтропии, тогда как вклад решеточных колебаний составляет всего лишь 1,321 Дж/моль·К. Низкотемпературная теплоемкость в области гелиевых температур также была измерена в работе [71] на образце со структурой пирохлора и параметром, $a = 1.0522$ нм. Электронный вклад в изобарную теплоемкость авторы оценили более скромно $S = R \ln 8$. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции цирконата гадолиния приведены в Приложении I, табл. 6. Высокотемпературная теплоемкость цирконата гадолиния со структурой флюорита (рис. 14) и параметром, $a = 0,5263$ нм была измерена в работе [72] методом дифференциальной сканирующей калориметрии приведена в Приложении I, табл. 7.

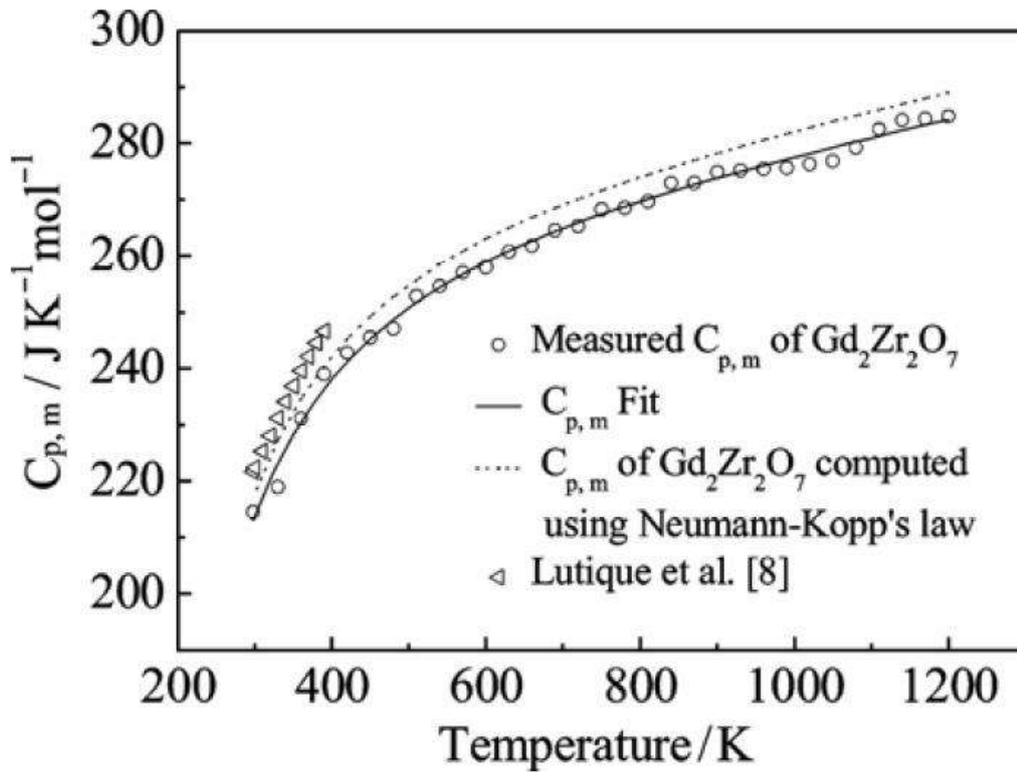


Рис. 13. Теплоемкость цирконата гадолия [71].

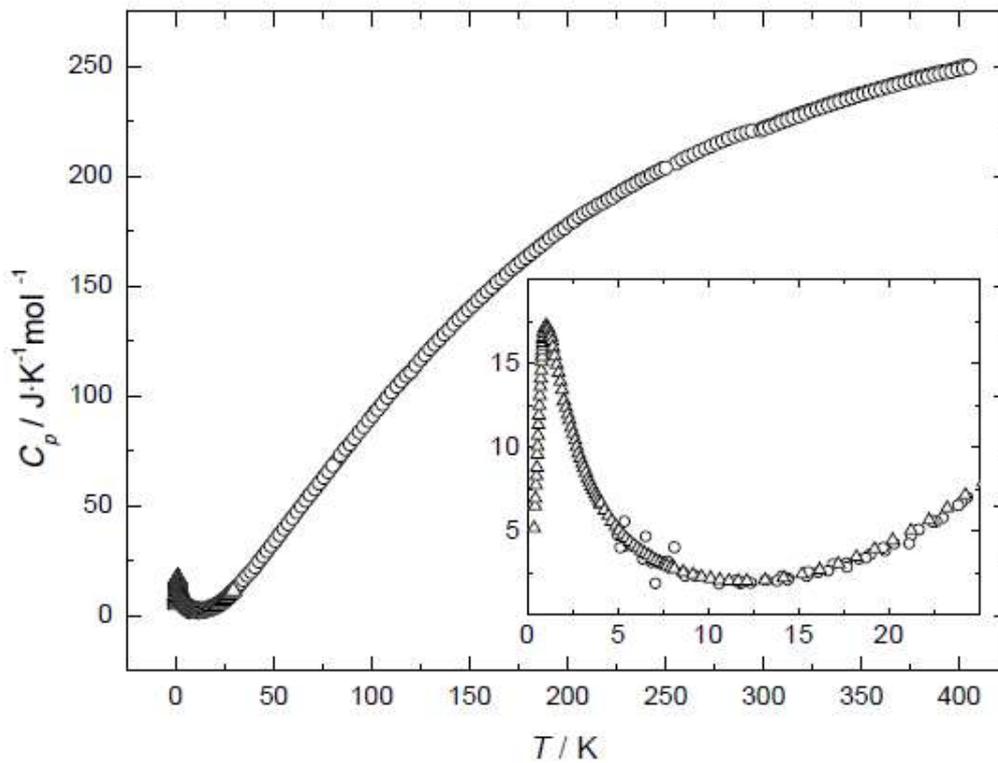


Рис. 14. Теплоемкость цирконата гадолия [72].

Сублимационные процессы и состав пара в системе $ZrO_2 - Gd_2O_3$ (2500 - 2550 °С) были изучены в работах [62,66]. В парах были найдены молекулы ZrO и GdO , а также показано отсутствие азеотропов: происходит отгонка оксида гадолиния вплоть до чистого оксида циркония.

Системы оксид циркония – тяжелые лантаноиды (Tb-Lu).

$Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Стабильных соединений в этой системе не обнаружено. За исключением узкой области тетрагонального твердого раствора на основе ZrO_2 и твердых растворов на основе полиморфных модификаций –В, -Н, вся остальная часть диаграммы занята твердым раствором типа флюорита (рис. 15). Структура кубического твердого раствора в системе $ZrO_2 \cdot Tb_2O_3$ исследована в работе [47].

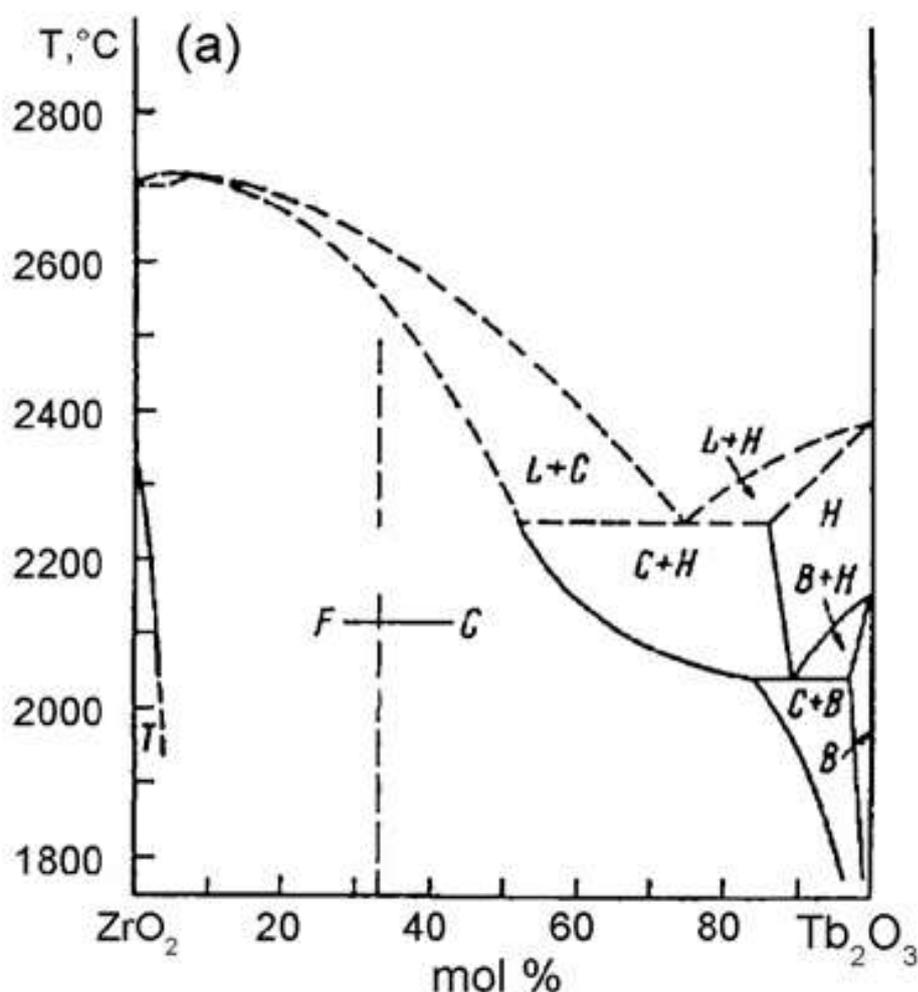


Рис. 15. Фазовая диаграмма двойной системы $ZrO_2 - Tb_2O_3$ [42].

$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Фазовую диаграмму изучали в работе [74]. Имеется широкая область твердого раствора типа флюорита (рис. 16). Считается, что в системе присутствует соединение $\text{Dy}_5\text{Zr}_2\text{O}_{11,5}$ [49]. Имеется азеотроп состава 2 мол.% Dy_2O_3 [50].

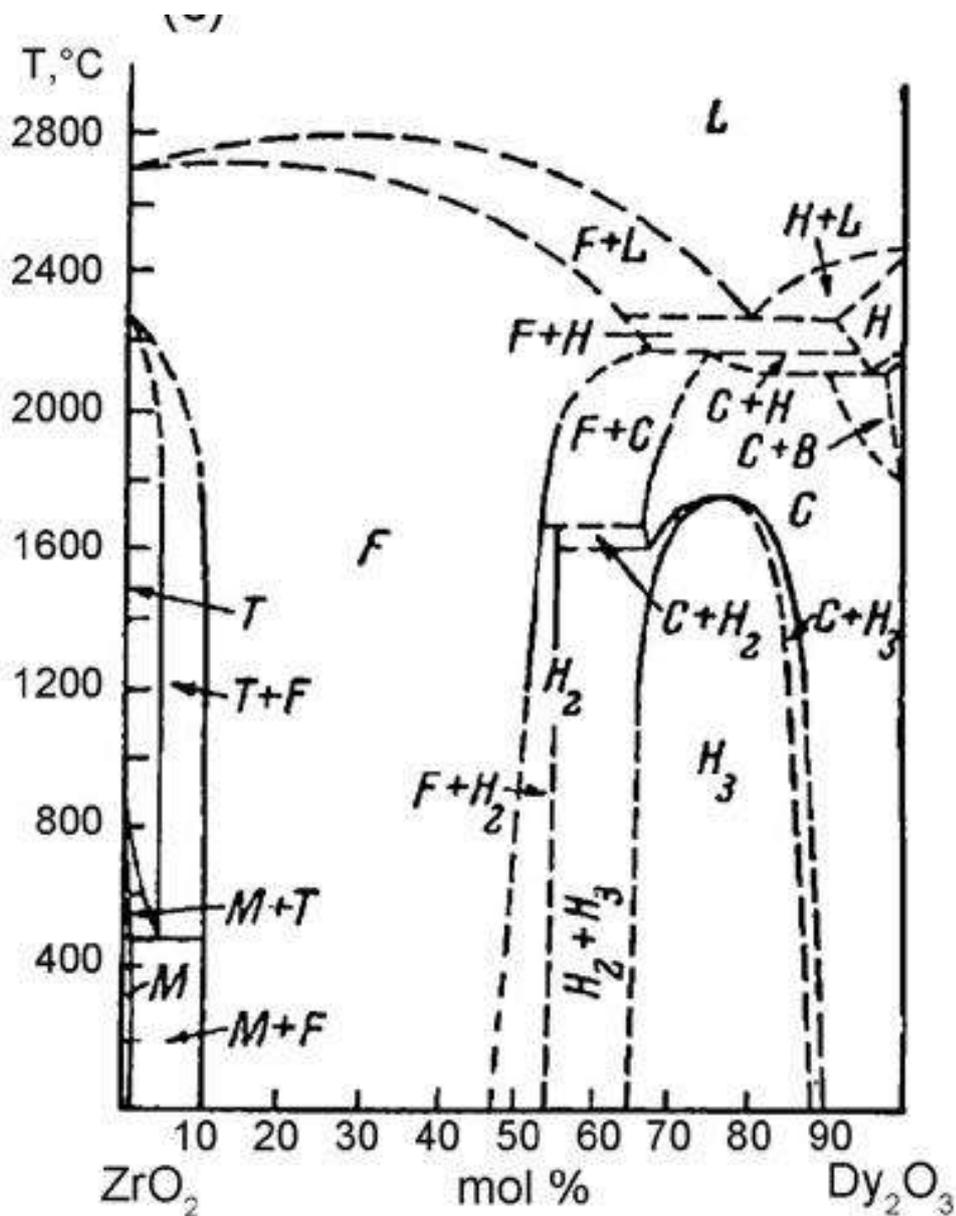


Рис. 16. Фазовая диаграмма двойной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ [42].

$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Фазовая диаграмма представлена в работах [51, 74]. Имеется предположение о существовании соединения ромбоэдрической структуры

$\text{Ho}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ [49], а также азеотропа состава 3 мол.% Ho_2O_3 [76]. На диаграмме имеется широкая область твердого раствора типа флюорита (рис. 17).

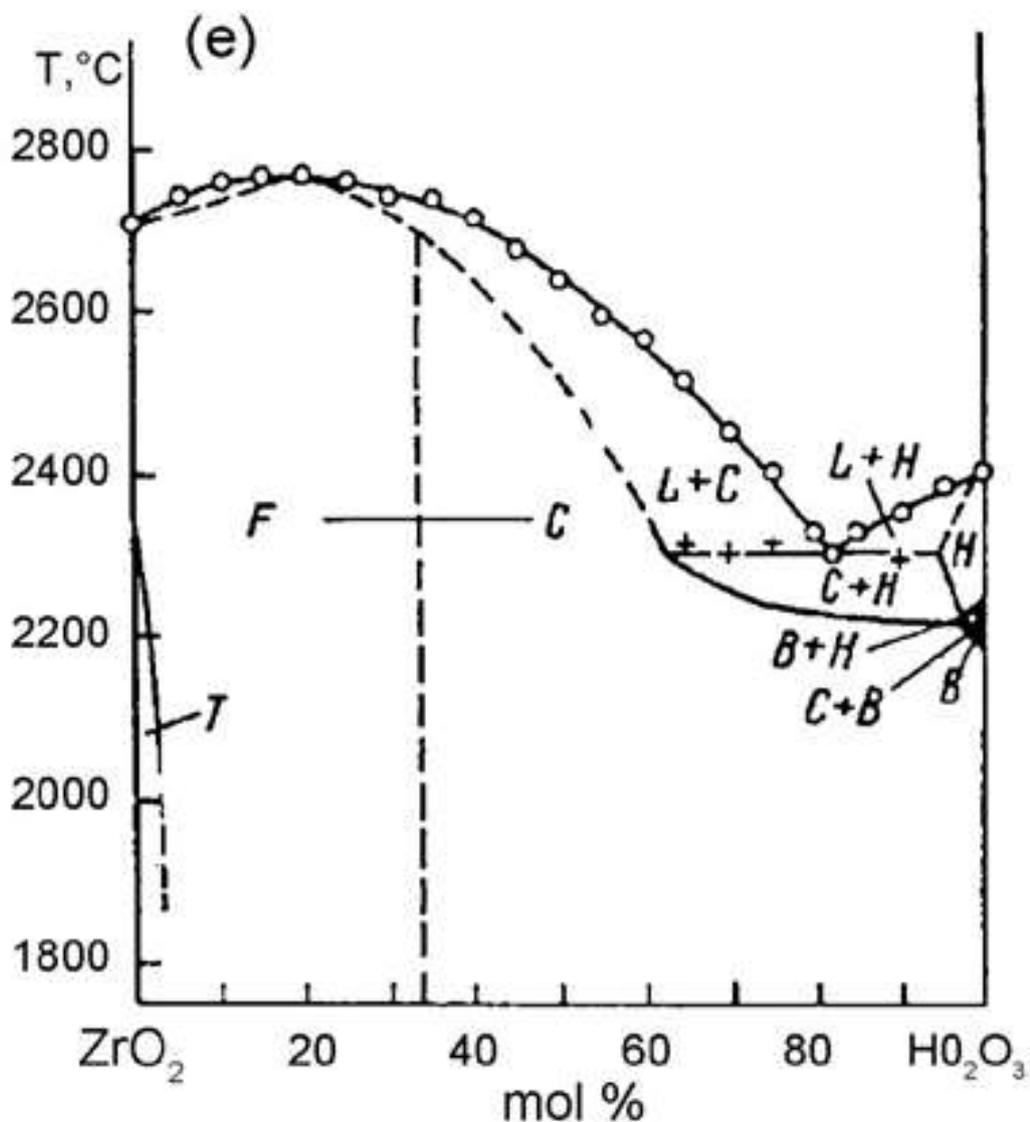


Рис. 17. Фазовая диаграмма двойной системы ZrO_2 – Ho_2O_3 [42].

$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Фазовая диаграмма приведена в работах [51,74]. В [78] сообщается о существовании соединения $\text{Er}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ ромбоэдрической структуры, а в [76] – о существовании азеотропа 10 мол.% Er_2O_3 (рис. 18).

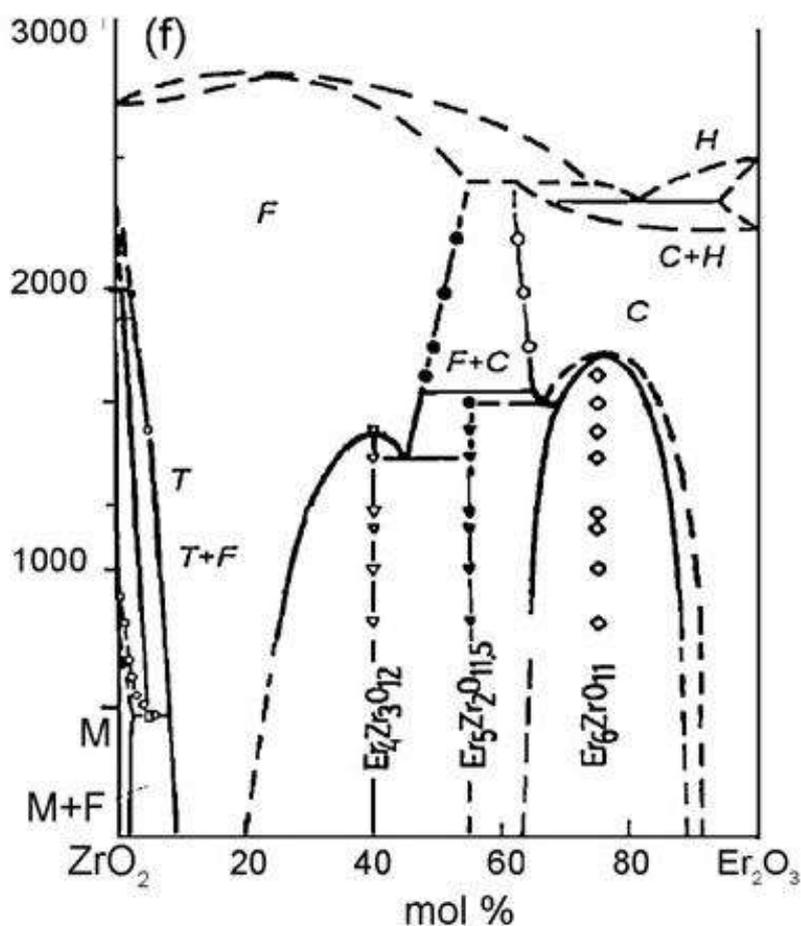


Рис. 18. Фазовая диаграмма двойной системы $ZrO_2 - Er_2O_3$ [42].

$Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. Экспериментальных данных об изучении фазовых равновесий в системе $Tm_2O_3 - ZrO_2$ в литературе найти не удалось. В работе [78] приведены результаты термодинамических расчетов фазовых равновесий для систем $Ln_2O_3 - ZrO_2$ и показана высокая вероятность существования протяженных твердых растворов в системе $Tm_2O_3 - ZrO_2$. Учитывая образование твердых растворов с диоксидом циркония в широкой области концентраций оксидом эрбия, ближайшим соседом тулия по периодической системе [79], следует полагать, что полученные в [78] данные о фазовой диаграмме $Tm_2O_3 - ZrO_2$, содержащей протяженные твердые растворы $xTm_2O_3 \cdot (1-x)ZrO_2$ в широком температурном диапазоне, соответствуют действительности. Существование однофазного состава $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ со структурой дефектного флюорита подтверждено в работе [80]. Считается, что при низких температурах (<300-400 °C) твердые растворы $Ln_2O_3 \cdot (2 \pm x)ZrO_2$ «тяжелых» лантаноидов и иттрия

могут распадаться на оксид циркония и соединения типа $\text{Ln}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$, хотя определение концентрационной границы двухфазной системы $(1-x)\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2x\text{ZrO}_2 - \text{Ln}_3\text{Zr}_4\text{O}_{12}$ затруднительно, поскольку процесс распада может происходить крайне медленно – в течение нескольких месяцев [81].

$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. Предполагается существование соединения $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ - ромбоэдрической фазы [78], рис.19. При высоких температурах из твердых растворов полностью отгоняется оксид иттербия [76]. Для достижения равновесного состояния образцы системы $\text{Yb}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ даже при 1100°C отжигали в течение 12415 час (практически 1.5 года) [82].

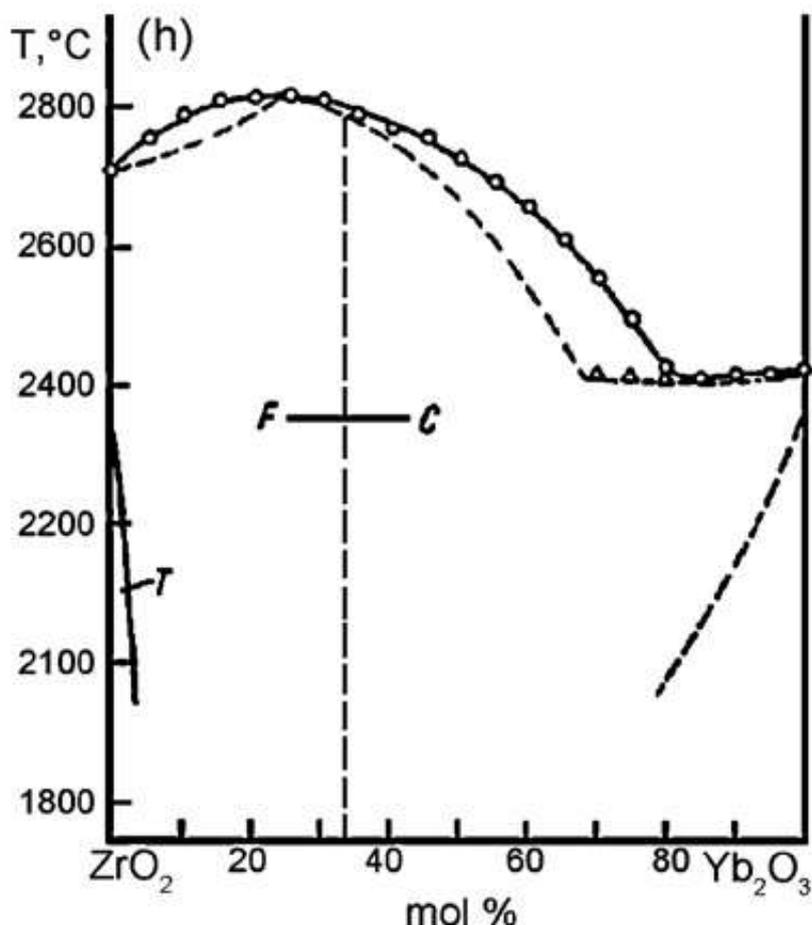


Рис.19. Фазовая диаграмма двойной системы $\text{ZrO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ [42].

Высокотемпературная теплоемкость цирконата иттербия со структурой флюорита (рис. 20) и параметром, $a = 0,5167$ нм была измерена в работе [72]

методом дифференциальной сканирующей калориметрии и приведена в (Приложение I, табл. 8).

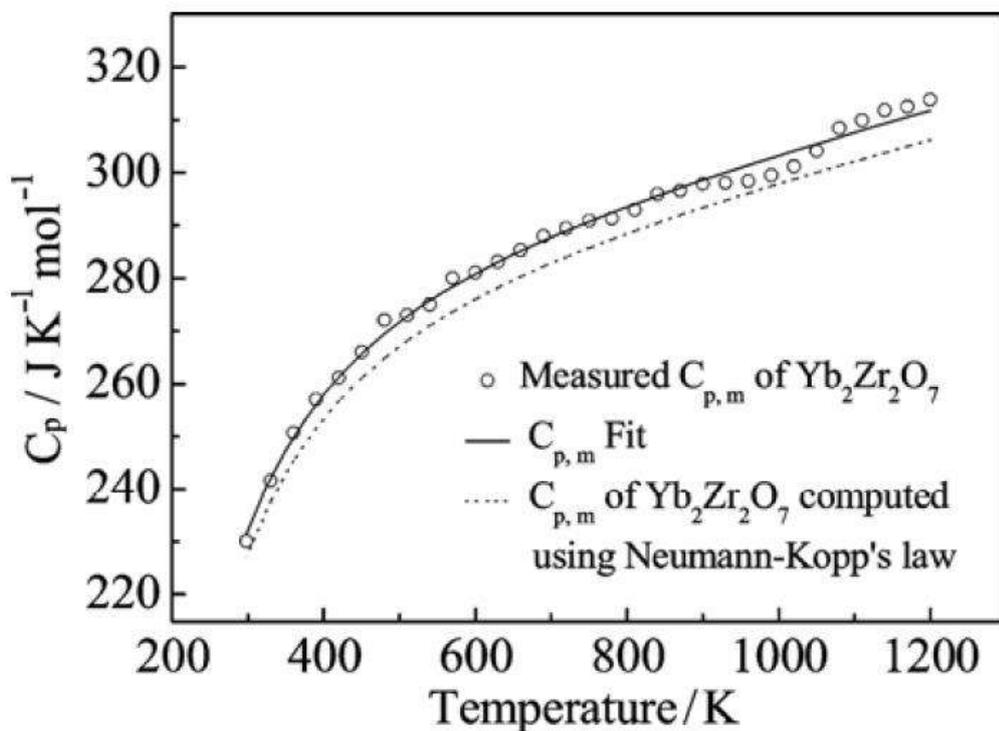


Рис. 20. Теплоемкость цирконата иттербия [72].

$Lu_2O_3 \cdot 2ZrO_2$. В этой системе существует соединение $Lu_4Zr_3O_{12}$ (40 мол.% Lu_2O_3) [78], а также высокотемпературный азеотроп состава 50 мол.%; в парах помимо ZrO , LuO присутствует газообразный металлический лютеций.

Заключение

Исследованию свойств соединений и твердых растворов редкоземельных элементов и диоксида циркония уделяется большой интерес из-за уникального сочетания физических свойств, включая термическую стабильность, низкую теплопроводность, радиационную устойчивость и т.д. Синтез этих веществ с заданными структурными свойствами затруднен низкими скоростями диффузии даже при высоких температурах. Наиболее изученными соединениями являются цирконаты $Ln_2Zr_2O_7$ легких лантаноидов La-Gd, и, в первую очередь,

цирконат лантана. Для этих пирохлоров определены стандартные энтальпии образования, однако эти величины требуют подтверждения. Важными характеристиками являются термодинамические свойства соединений и, в первую очередь, теплоемкость. Теплоемкость является основополагающей величиной при определении теплофизических характеристик материалов. Низкотемпературная теплоемкость для легких цирконатов была измерена методом адиабатической, а для некоторых соединений и релаксационной калориметрии (кроме $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Высокотемпературные теплоемкости этих соединений, как правило, измерены методом ДСК. Свойства соединений оксида циркония с тяжелыми редкоземельными элементами изучены много хуже: отсутствуют данные по энтальпиям образования, теплоемкости и максимальным температурам существования, хотя перспективы практического применения этих материалов в качестве термобарьерных покрытий имеются. Практически не изучены термодинамические свойства твердых растворов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$, хотя синтез таких растворов представляется перспективным направлением расширения числа пирохлоров и тонкого регулирования функциональных свойств материалов на основе цирконатов лантаноидов.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

2.1. Техника и методика эксперимента

Синтез.

Синтез прекурсоров проводили методом обратного осаждения аммиаком гидроксидов циркония и соответствующих лантаноидов, взятых в стехиометрических отношениях. Для этих целей были использованы хлориды или нитраты лантаноидов производства «Ланхит» чистотой не хуже 99.99% (вес.) по РЗМ и оксохлорид циркония того же производства квалификации 99.99%, а также водный раствор аммиака ОСЧ (табл. 2). Предварительно готовили растворы оксохлорида циркония и хлоридов или нитратов лантаноидов. После фильтрования брали аликвоты исходных растворов, которые осаждали аммиаком, фильтровали, отмывали от следов хлора, сушили при 95 °С и, затем, прокаливали при 1000 °С в течение 20 час. Полученные осадки взвешивали и определяли точную концентрацию исходных растворов. Далее, необходимые объемы растворов циркония и лантаноидов смешивали для получения стехиометрических отношений элементов, отвечающих химической формуле $Ln_2Zr_2O_7$. Гидроксиды осаждали избытком водного раствора аммиака, рН 11-12, отмывали от хлора дистиллированной водой с контролем хлора по пробе с раствором $AgNO_3$. Осадки центрифугировали, затем сушили при 368 К (90°С) в сушильном шкафу 72 часа.

Часть полученного прекурсора исследовали рентгеновской дифрактометрией, которая показала их аморфность с признаками некоего упорядочения в области основных рентгеновских отражений соответствующих цирконатов. Типичные рентгенограммы обезвоженных прекурсоров приведены на рис. 21. Еще часть подвергали изучению методом ДСК в интервале температур 290 – 1720 К для определения протекания процессов дегидратации и механизма взаимодействия компонентов.

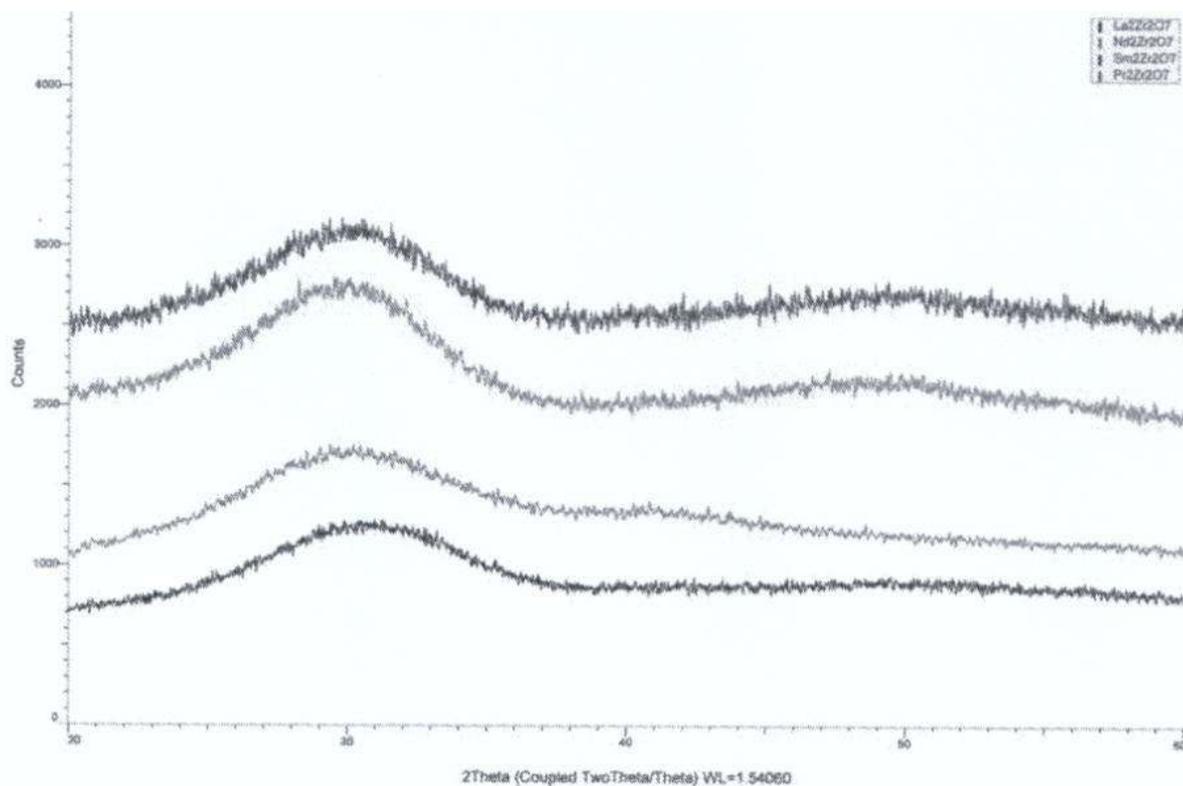


Рис. 21. Дифрактограммы обезвоженных прекурсоров.

Таблица 2. Используемые реактивы.

Наименование вещества	формула	Марка	Квалификация
Аммиак водный	NH_4OH	ГОСТ 24147-80	осч
Оксохлорид циркония	$\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	LANHIT GAS# 1314-23-4	осч
Оксиды лантаноидов	Ln_2O_3	LANHIT	осч
Соляная кислота	HCl	ГОСТ 3118-77	х.ч.

Физико-химические методы исследования.

Исследования свойств полученных цирконатов проводили с использованием современных методов и приборов, краткая характеристика которых представлена ниже. В ходе был синтезирован весь ряд цирконатов и твердых растворов лантаноидной группы за исключением цирконата празеодима и церия в виду их переменной валентности, а также прометия. Для

проведения исследования теплоемкости цирконатов лантаноидов первоочередной задачей является определение структуры и текстуры этих образцов.

2.2. Дифракционные исследования.

Диффрактограммы соединений и твердых растворов получали на автоматическом порошковом дифрактометре Bruker D 8 Advance (CuK α 1-излучение, $\lambda = 1.5406$ А, детектор LYNXEYE с Ni-фильтром). Результаты эксперимента обрабатывали программой Bruker EVA и использовали базу данных ICDD PDF-2. Уточнение параметров элементарных ячеек было выполнено методом полно профилевого анализа с помощью программы TOPAS.

2.3. Электронно-микроскопические исследования.

Электронно-микроскопические исследования морфологии образцов и анализ рентгено-электронных спектров для определения их химического состава проводили с помощью электронного микроскопа Cross Beam Zeiss NVision 40 (ЦКП ИОНХ РАН) и полевого эмиссионного растрового электронного микроскопа JSM-6700F с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии JED-2300F фирмы JEО (ЦКП «Материаловедение и металлургия» МИСИ (Технологический университет)).

Микроскоп JSM-6700F. Высокое качество изображения и высокое разрешение позволяют проводить измерение линейных размеров микрорельефа поверхности твердых структур и количественный морфологический анализ благодаря электронной пушке с холодным катодом, усовершенствованным цифровым технологиям и сверхвысокому вакууму. Особенности новых «semi-in-lens» объективных линз с электронной фильтрацией, усовершенствованная электронная оптика позволяют получать изображения с высоким разрешением в реальном времени при любой скорости

сканирования. Так же делают возможным наблюдение и запись изображений отличного качества. В микроскопе используется разработанная фирмой JEOL коническая объективная линза с сильным возбуждением, которая позволяет исследовать большие образцы с повышенным разрешением. Эта объективная линза обеспечивает гарантированное разрешение 1.0 нм при ускоряющем напряжении 20 кV и 2.2 нм при 1 кV. Камера образцов вмещает в себя образцы диаметром до 200 мм. Данный прибор имеет автоматизированный механизм перемещения по X, Y и R, что позволяет проводить выбор поля наблюдения более эффективным способом.

Анализы проводили в условиях высокого вакуума. Давление остаточных газов в рабочей камере прибора составляло $9,6 \cdot 10^{-5}$ Па. Кроме того, использовали криогенное охлаждение в области между поверхностью образца и колонной электромагнитных линз эмиттера.

Ускоряющее напряжение (20кВ), ток эмиссии (10мкА), рабочее расстояние (8мм) были установлены для получения изображений микрорельефа поверхности образцов во вторичных электронах с наилучшим разрешением.

Основная цель исследований материалов с помощью метода растровой электронной микроскопии состояла в получении следующей информации:

1. Основные типы объектов, составляющих образец.
2. Формы и линейные размеры данных объектов.

Для этого на первом этапе формировалось изображение микрорельефа поверхности образцов во вторичных электронах. Затем выполнялись процедуры фокусировки, устранения астигматизма электромагнитных линз, установки приемлемых контрастности и яркости изображения, после чего при относительно небольшом, но достаточном для идентификации всех объектов увеличении (x2000-x3000) осуществлялся обзор всей поверхности приготовленных образцов с целью выявления наиболее характерных участков их поверхности. И наконец, на этих характерных участках проводился более подробный анализ при больших увеличениях, позволяющих достоверно определить форму, длину и диаметр микро- и нано- объектов.

Микроскоп JSM-6480LV

Для определения элементного состава образцов использовали метод энерго-дисперсионной спектроскопии на растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония) с приставкой для энерго-дисперсионной спектроскопии INCA (Oxford, UK). Данный метод в сочетании с растровой электронной микроскопией позволяет определять элементный состав в объеме порядка 1-3 куб. мкм посредством регистрации характеристического рентгеновского излучения, возникающего вследствие взаимодействия пучка первичных электронов с поверхностью образца. Энергия фотонов, попадающих в детектор, преобразуется в электрический сигнал, который формирует спектр рентгеновского излучения, где каждому элементу соответствует строго определенный набор пиков, позволяющий идентифицировать элементный состав с проведением количественного анализа в конкретном месте съемки. Разрешение энерго-дисперсионного спектрометра с кремний-литиевым детектором составляет 133 эВ или 138 эВ для MnKa, что позволяет проводить измерения элементного состава без наложения пиков характеристического рентгеновского спектра. Возможность проведения измерений элементного состава при ускоряющем напряжении электронов, равном 20 кВ создает благоприятные условия для достаточного возбуждения рентгеновского излучения уровней атомов элементов от В до U без искажений спектра характеристического рентгеновского излучения, что особенно важно при проведении количественного анализа. Концентрации элементов неизвестного состава определяется с использованием поправки фона с цифровым фильтром и коррекции наложения пиков по сравнению со спектрами стандартных образцов. Чувствительность метода энерго-дисперсионной спектроскопии составляет 0,2 ат.%. Относительная погрешность измерений равна 5 отн.%.

2.4. Методика проведения калориметрических измерений.

Для определения теплоемкости соединений цирконатов лантаноидов в работе использовали три экспериментальных установки:

1. Автоматический низкотемпературный адиабатический калориметр БКТ – 3 производства АОЗТ «Термис» (Менделеево, Моск. обл.);
2. Установка исследования физических свойств материалов PPMS 9 фирмы Quantum Design;
3. Установка синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch.

Низкотемпературный адиабатический калориметр производства АОЗТ «Термис»

Теплоемкость в интервале 5 – 330 К измеряли автоматическим низкотемпературным калориметром АОЗТ «Термис» с программным обеспечением «HEAT» БКТ-3 с использованием жидкого гелия и азота в качестве криогенных жидкостей. Измеряемое вещество помещали в тонкостенную цилиндрическую титановую ампулу ($V_{внутр.} = 1 \text{ см}^3$). Герметизацию контейнера выполняли в атмосфере гелия при давлении $\approx 30 \text{ кПа}$ с использованием индиевой прокладки. Температуру калориметра измеряли железо-родиевым термометром сопротивления ($R \approx 100 \text{ Ом}$ при комнатной температуре), калиброванным во ВНИИФТРИ (шкала ITS-90). Чувствительность термометрической схемы составляла $1 \cdot 10^{-3} \text{ К}$, абсолютная погрешность измерений температуры $\pm 5 \cdot 10^{-3} \text{ К}$. Конструкция и принцип работы калориметра описаны в работе [87]. Качество выполняемых измерений было проверено измерением теплоемкости меди особой чистоты, синтетического корунда и бензойной кислоты марки К-2. По результатам калибровки и поверки калориметра установлено, что погрешность измерений теплоемкости веществ при гелиевых температурах (ниже 15 К) составляет $\pm 2\%$, уменьшается до \pm

0.4% при повышении температуры до 40 К и равна 0.2% в области 40-350 К. Масса измеряемых образцов составляла $\sim 1-2$ г. Молекулярные массы рассчитывали с использованием атомных масс, приведенных в [87]. Экспериментальные данные сглажены сплайн-аппроксимации высокой степени по алгоритму [88].

Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) 9

Измерения удельной теплоемкости цирконата самария были проведены на установке системы PPMS фирмы Quantum Design. Относительная ошибка измерений и величина ее зависит от диапазона температур, в которых проводятся измерения [84, 85] и составляет, по данным производителей, менее 2%. Масса образцов обычно составляет 5 – 10 мг. Для измерения удельной теплоемкости в основе системы PPMS положен усовершенствованный релаксационный метод. Между тепловым резервуаром и образцом существует связь, посредством которой в данной системе устанавливается тепловое равновесие. В случае повышения температуры образца на величину ΔT , по сравнению с температурой резервуара, а затем прекращения нагревания, процесс изменения температуры образца с течением времени в системе «образец-резервуар» при реализации определенных условий, накладываемых на связь между элементами, может быть описан уравнением [86]

$$\Delta T(\tau) = A \exp(-t/\tau_1) + B \exp(-t/\tau_2)$$

В этом уравнении: А и В – свободные параметры, t – время, $\tau_1 = C/K$ - время релаксации в подсистеме «образец-связь», определяющееся теплопроводностью К и теплоемкостью образца С в этой подсистеме, τ_2 – время релаксации в подсистеме «связь-резервуар». Анализ экспериментальных данных на основе вышеприведенного уравнения называется моделью «два-тау», эта модель и положена в основу обработки результатов, даваемых системой PPMS [84].

Установка синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch

Для получения температурной зависимости теплоемкости в интервале 320 – 1400 К использовали установку синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter Netzsch. Измерения проводятся как в динамическом режиме, так и в изотермических условиях при программируемом изменении температуры оболочки (нагревателя).

ДСК-ТГ исследования также проводились на установке синхронного термического анализа STA 449 F1 Jupiter ® фирмы Netzsch в платиновых тиглях с крышкой, имеющей небольшое отверстие, в атмосфере газообразного гелия 6.0 (99.9999%).

Предварительно с помощью металлических стандартов была проведена калибровка прибора по температуре и чувствительности. Цифровой шум "пик-пик" при измерении массы составил 0.96 мкг (паспортное значение < 1), среднеквадратичное значение шума 1.9 мкг (паспортное значение < 3). Дрейф весов (при 470 К, продувка аргоном 10 мл/мин) 3.9 мкг/ч (паспортное значение < 5). Эксперимент проводили в алундовых тиглях с крышкой, тип измерения – образец с коррекцией. В качестве файла коррекции применяли данные, полученные для пустого тигля и снятые в идентичных условиях. Перед началом эксперимента тигли прокаливали в инертной атмосфере при 1770 К.

Определение начальной массы образцов проводили на весах Mettler AT261 DeltaRange® с точностью до 0.01 мг. Потерю массы в ходе эксперимента определяли встроенными весами установки STA 449F1 с точностью до 0.0001 мг и рассчитывали от начальной навески.

Исследования проводили по следующей программе: цикл откачки-заполнения аргоном внутреннего объема установки и уравнивание давления в течении 30 мин; нагревание от комнатной температуры до 300 К и термостатирование при этой температуре в течении 30 минут; нагревание до 1450 °С со скоростью 290 К/мин; термостатирование при 1720 К в течении 10 минут; охлаждение до 300 К со скоростью 20 К/мин. В процессе эксперимента

расход защитного газа составлял 20 мл/мин, несущего – 50 мл/мин.

Термограммы снимали и в режиме охлаждения для определения обратимости наблюдаемых эффектов и дополнительного изменения массы.

2.5. Идентификация образцов.

Типичная картина ДСК при нагревании аморфных прекурсоров приведена на рис. 22, 23. Основное удаление воды из высушенных при 368 К образцов происходит в интервале температур 370–670 К, о чем свидетельствует потеря массы ~15%. Дальнейшее нагревание приводит к взаимодействию компонентов при температурах 970-1170 К и появлению структурных признаков кубической фазы типа флюорита и после нагревания до 1720 К прекурсоров La и Nd происходит образование соединений структурного типа пирохлора (рис. 24, 25).

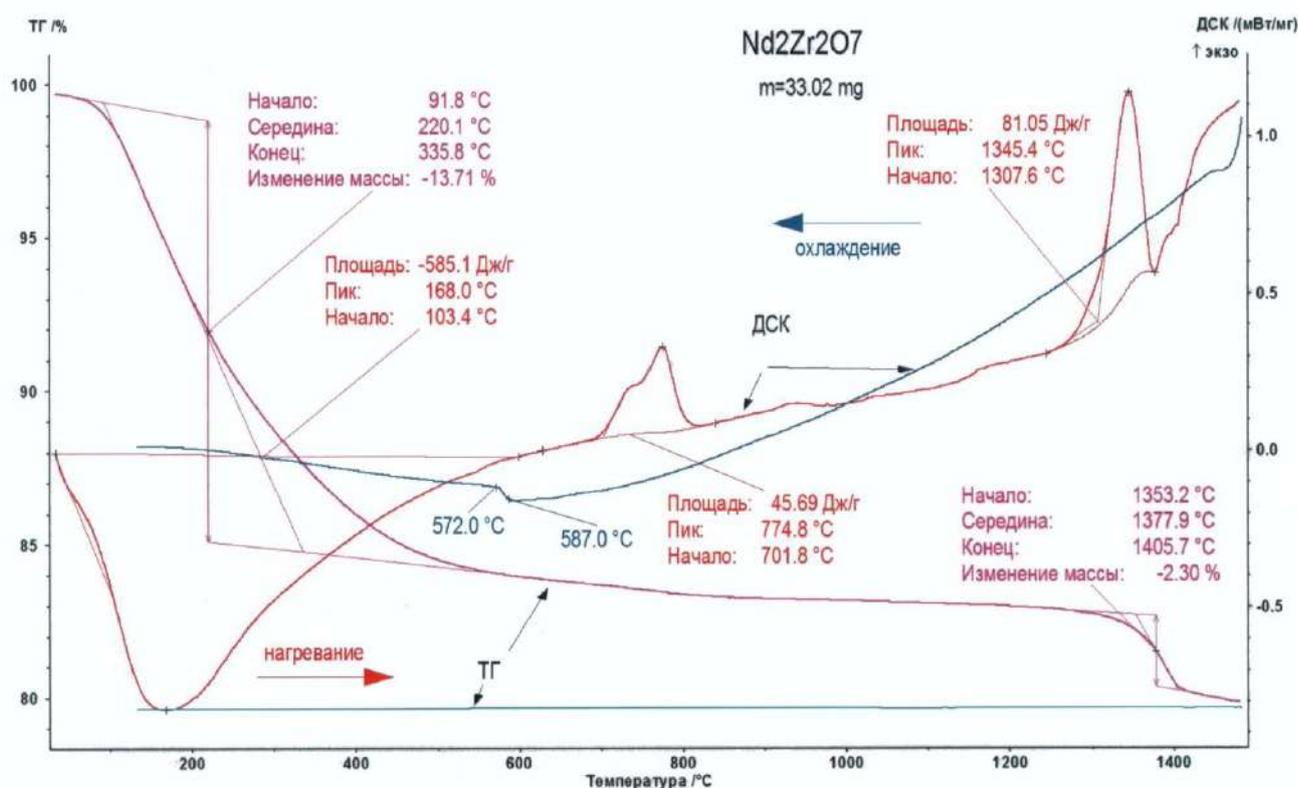


Рис. 22. ДСК аморфного прекурсора цирконата неодима.

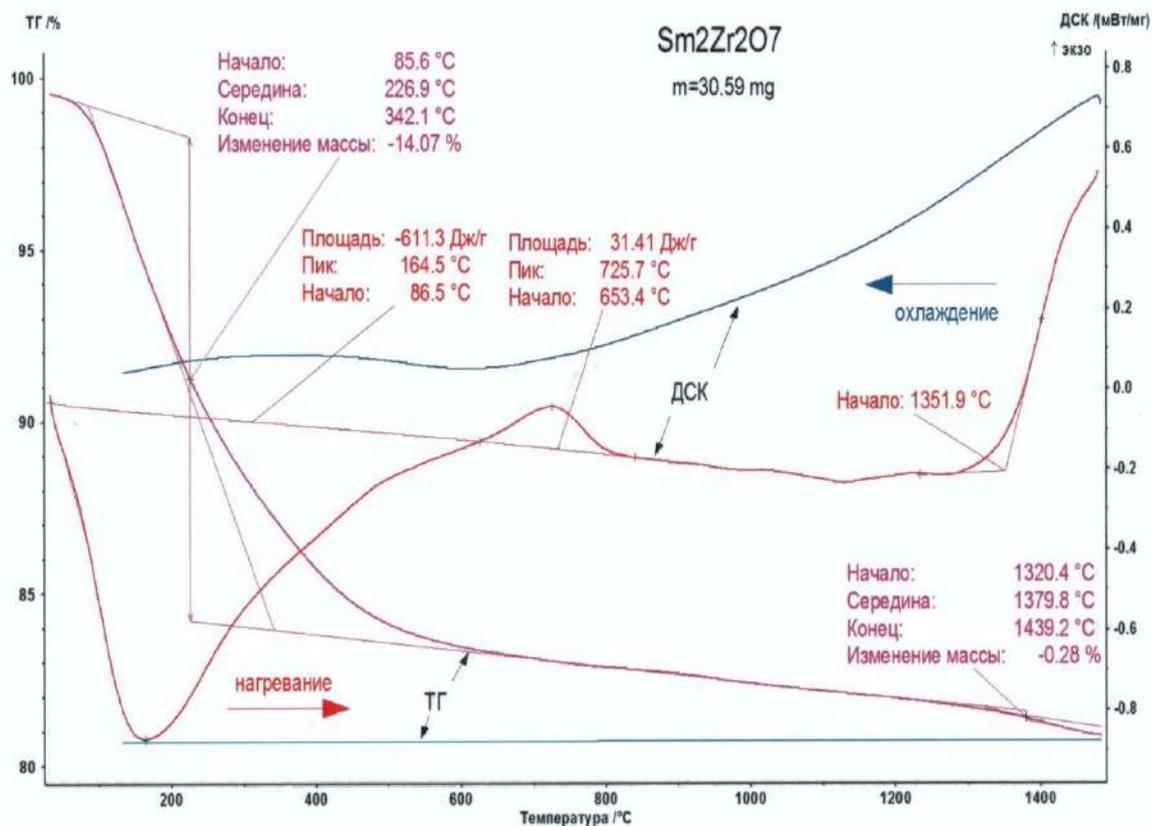


Рис. 23. ДСК аморфного прекурсора цирконата самария.

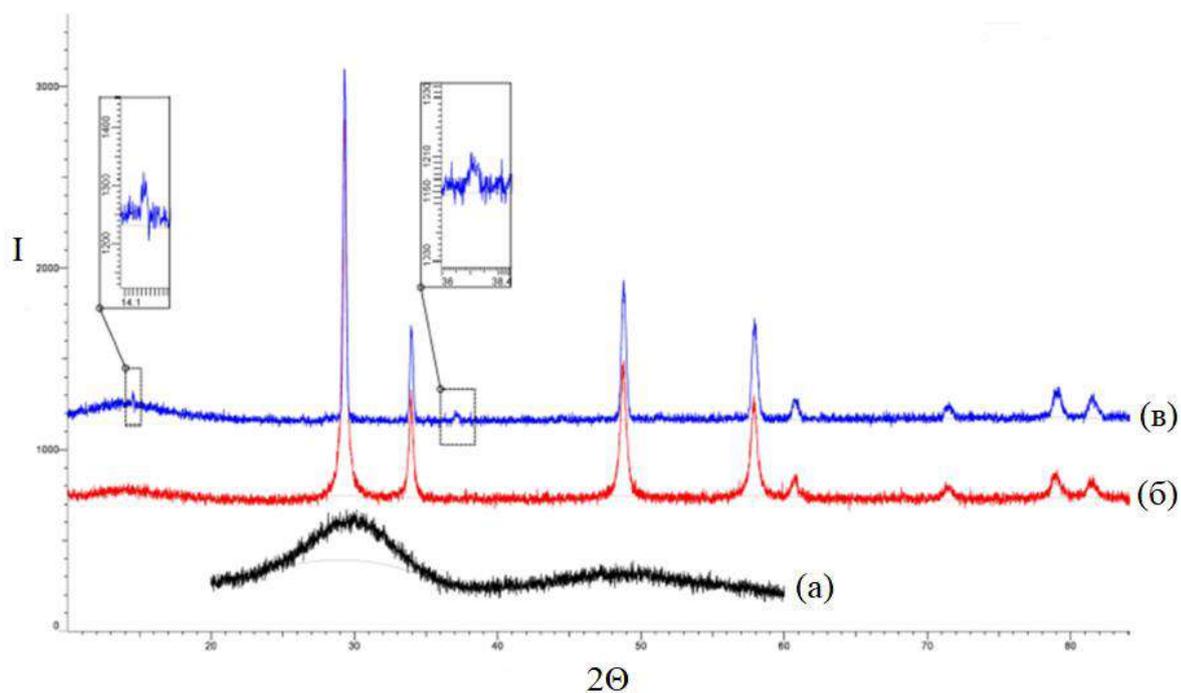


Рис. 24. Формирование структурного типа пирохлора у цирконата неодима: (а) - аморфный прекурсор, (б) - структурный тип флюорита после отжига при 1170 К, (в) - проявление структурного типа пирохлора после нагревания до 1720 К.

Все образцы, отожженные при 1270 К, до проведения ДСК имели структуру флюорита, и, следовательно, являлись твердыми растворами $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$. После нагревания до 1720 К структура твердых растворов лантана и неодима изменилась, и рентгеновские исследования показали образование цирконата со структурой пироклора. В случае прекурсоров, содержащих Sm-Gd, для образования пироклоров необходима более высокая температура (~1820 К).

Остальные твердые растворы $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ флюоритную структуру не меняли. Кривые ДСК для фаз со структурой флюорита имеют схожий вид (рис. 26, 27). Обращает на себя внимание небольшая аномалия в области 1220-1420 °С, характерная для всех цирконатов со структурой флюорита. Изучение кристаллической решетки закаленных образцов при нагревании до температур выше и ниже этой области показало, что этот эффект не связан с изменением структурного типа и является, по-видимому, следствием структурного упорядочения.

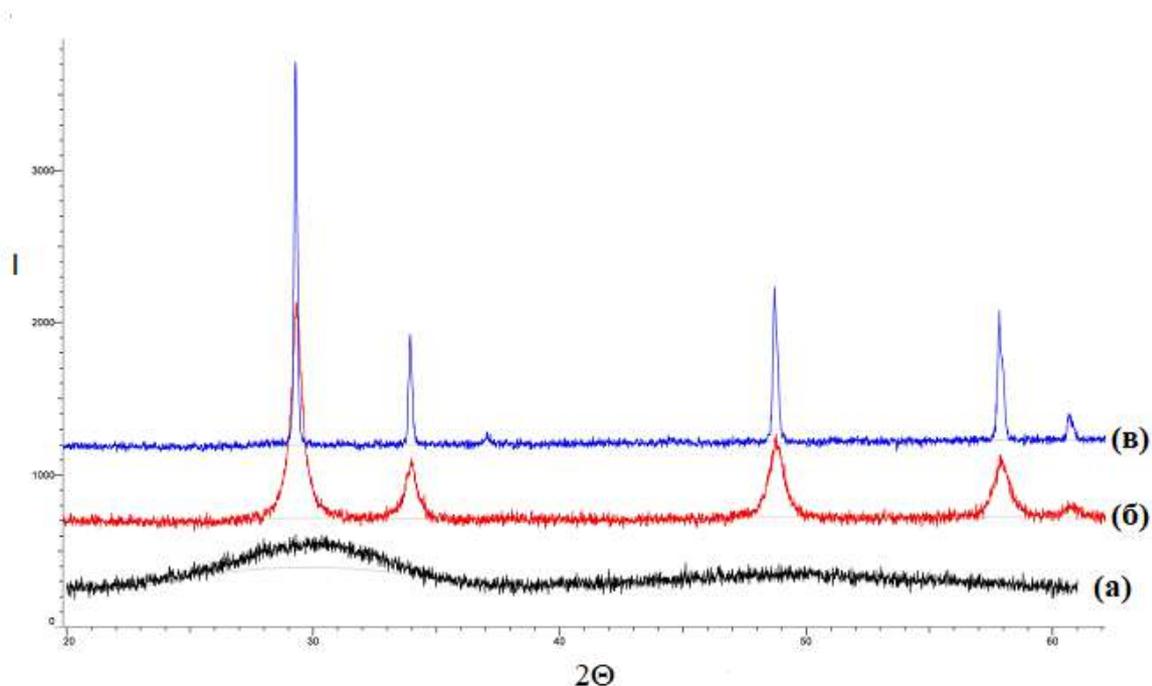


Рис. 25. Рентгенограмма образцов цирконата самария: (а) - аморфный высушенный прекурсор, (б) - после отжига при 1170 К, (в) - после нагрева до 1720 К (ДСК), структурный тип флюорита.

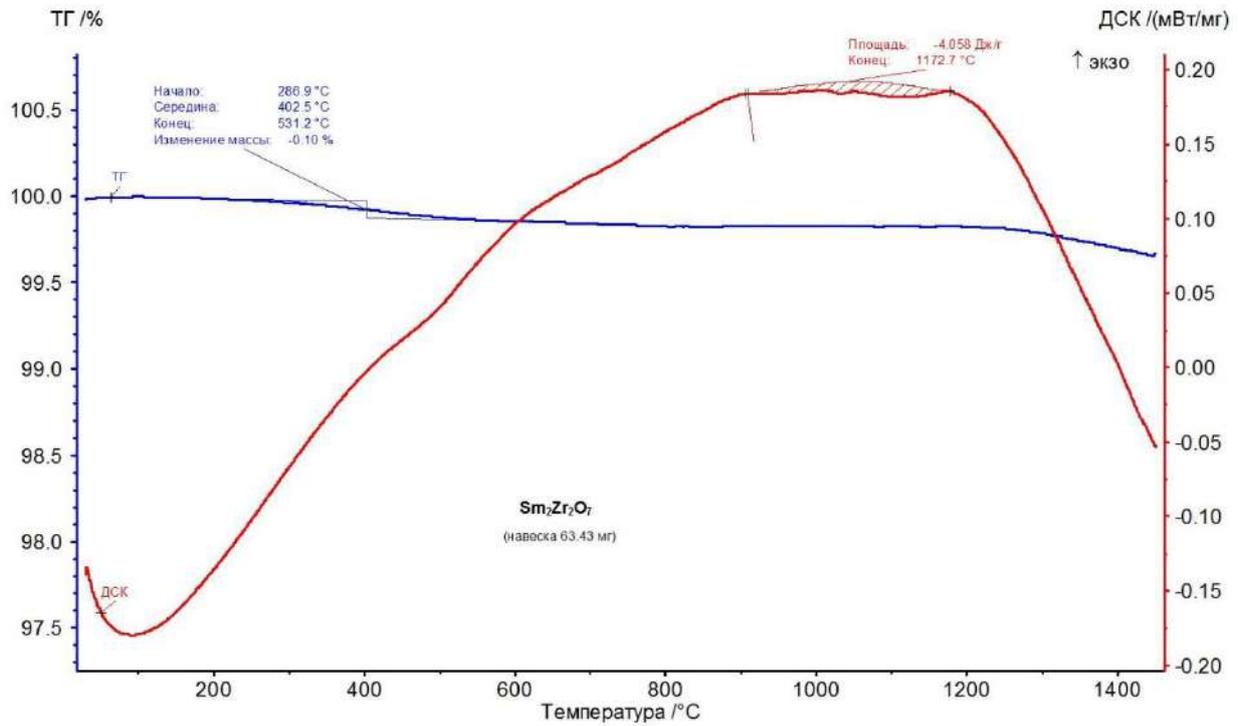


Рис. 26. Кривая ДСК для прекурсора цирконата самария, отожженного при 1270 К.

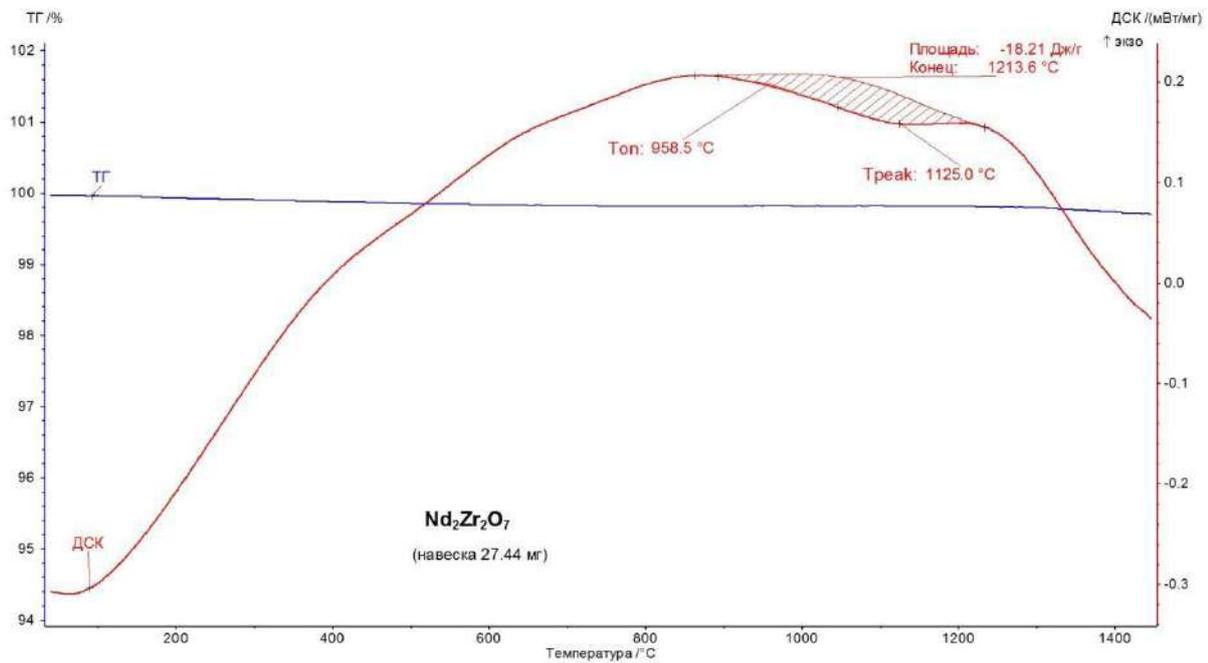


Рис. 27. Кривая ДСК для прекурсора цирконата неодима, отожженного при 1270 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проведения исследований было синтезировано и охарактеризовано 20 образцов соединений и твердых растворов. Все образцы являлись однофазными и не содержали посторонних примесей, в том числе и лантаноидов.

3.1.1. Цирконат лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Однофазный стехиометрический цирконат лантана структурного типа пирохлора был получен отжигом при 1820 К. Полученный образец идентифицирован методом РФА и показано отсутствие посторонних кристаллических фаз (рис. 28), определена пространственная группа $Fd\bar{3}m$ с параметром кубической решетки, $a = 10.801(9)$ Å, хорошо совпадающим с литературными данными, $a = 10,808$ Å [89]. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в (табл. 3). Экспериментальные данные изобарной теплоемкости при 8-350 К приведены в Приложении II. Табл. 1.

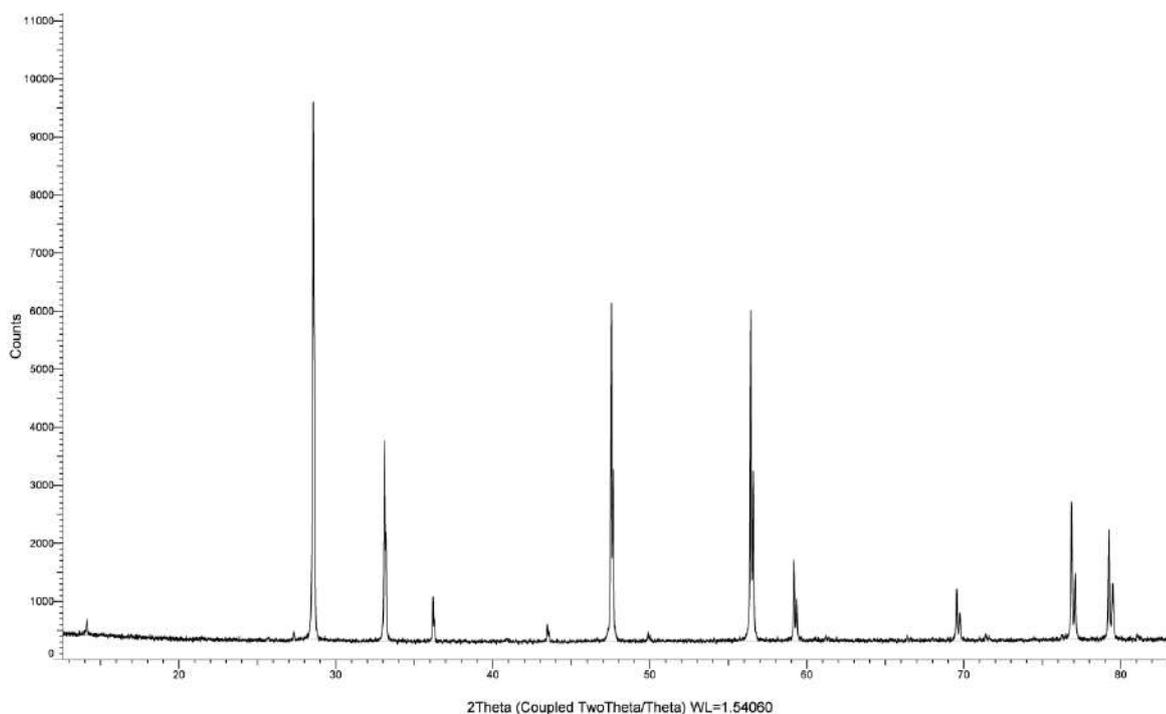


Рис. 28. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, структура пирохлора, $a = 10.801(9)$ Å.

Полученные методом ДСК результаты по измерению изобарной теплоемкости в интервале 300 – 1400 К описываются уравнением Майера-Келли [90]:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 254.0403 + 0.039840 \cdot T - 3893981 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99987$$

Таблица 3. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор).

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.3665	0.04319	0.01079	0.3240
15	1.705	0.3510	0.05890	4.382
20	4.490	1.196	0.2260	19.40
25	8.305	2.590	0.5505	51.00
30	12.96	4.505	1.043	103.9
35	18.27	6.894	1.703	181.7
40	24.05	9.708	2.524	287.4
45	30.12	12.89	3.495	422.7
50	36.29	16.38	4.607	588.7
60	48.76	24.10	7.200	1014
70	61.21	32.55	10.21	1564
80	73.42	41.52	13.56	2237
90	85.24	50.86	17.18	3031
100	96.61	60.43	21.03	3941
110	107.5	70.16	25.05	4962
120	117.9	79.96	29.22	6089
130	127.7	89.79	33.50	7318
140	137.0	99.60	37.87	8642
150	145.7	109.3	42.31	10060
160	153.7	119.0	46.80	11550
170	161.2	128.6	51.33	13130
180	168.3	138.0	55.88	14780
190	174.8	147.3	60.45	16490
200	181.0	156.4	65.02	18270
210	186.8	165.3	69.58	20110
220	192.4	174.2	74.14	22010
230	197.7	182.8	78.68	23960
240	202.6	191.4	83.19	25960
250	206.5	199.7	87.69	28010
260	210.1	207.9	92.15	30090
270	213.8	215.9	96.59	32210
280	217.4	223.7	101.0	34360
290	220.7	231.4	105.4	36550
298.15	223.2	237.6	108.9	38360

300	223.7	238.9	109.7	38780
310	226.5	246.3	114.0	41030
320	228.9	253.5	118.2	43310
330	231.2	260.6	122.4	45610
340	233.2	267.6	126.6	47930

3.1.2. Цирконат празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Цирконат празеодима структурного типа пирохлор был получен отжигом приготовленного прекурсора при температуре 1823 К в течение 4 ч. На дифрактограмме образца (рис. 29) отсутствуют посторонние отражения, что свидетельствует о его чистоте. Рассчитанный параметр кубической структуры типа $Fd\bar{3}m$, $a = 10.699(4)$ Å соответствует данным [91]. Экспериментальные данные по измерению изобарной теплоемкости в интервале 5-340 К приведены в Приложении II, Табл. 2.

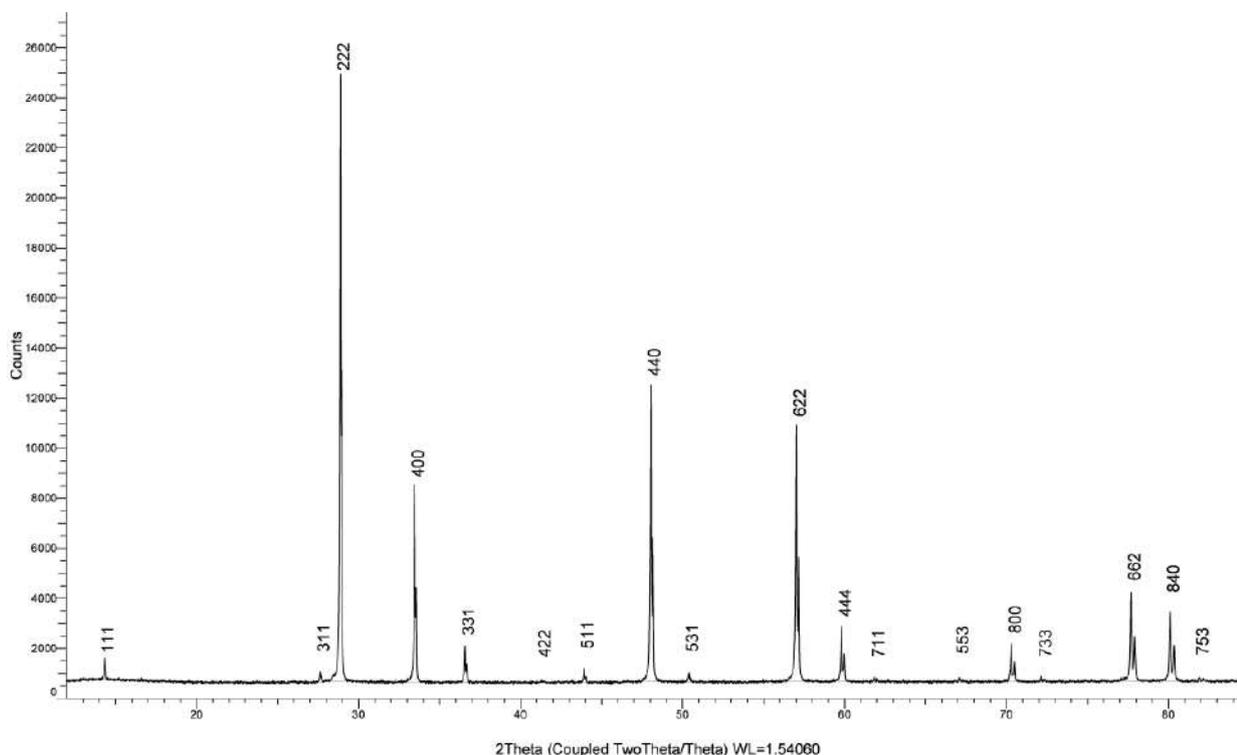


Рис. 29. $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, структура пирохлора, $a = 10.699$ Å.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 350 К приведены в табл. 4.

Изобарная теплоемкость при 300 – 1400 К описывается уравнением:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 270.9986 + 0.012357 \cdot T - 2727627 \cdot T^2, R^2 = 0.98991$$

Таблица 4. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор).

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
16	1.020	0.3401	0.08503	4.082
20	4.783	0.9640	0.1853	15.57
25	9.958	2.577	0.4881	52.23
30	15.58	4.883	1.019	115.9
35	21.56	7.729	1.768	208.6
40	27.83	11.01	2.714	332.0
45	34.33	14.67	3.836	487.3
50	40.99	18.63	5.114	675.6
60	54.59	27.30	8.075	1153
70	68.28	36.74	11.49	1768
80	81.77	46.74	15.27	2518
90	94.83	57.13	19.34	3402
100	107.3	67.78	23.65	4413
110	119.1	78.56	28.15	5546
120	130.1	89.40	32.80	6792
130	140.4	100.2	37.57	8145
140	149.8	111.0	42.43	9597
150	158.5	121.6	47.35	11140
160	166.4	132.1	52.35	12760
170	173.6	142.4	57.34	14460
180	180.1	152.5	62.34	16230
190	186.1	162.4	67.36	18060
200	191.6	172.1	72.35	19950
210	196.6	181.6	77.28	21900
220	201.3	190.8	82.28	23880
230	205.6	199.9	87.17	25920
240	209.6	208.7	92.04	28000
250	213.4	217.3	96.90	30110
260	217.1	225.8	101.703	32260
270	220.5	234.0	106.447	34450
280	223.9	242.1	111.156	36670
290	227.0	250.0	115.789	38930
298.15	229.5	256.4	119.550	40790
300	230.1	257.8	120.413	41210
310	232.9	265.4	124.951	43530
320	235.6	272.8	129.466	45870
330	238.1	280.1	133.918	48240
340	240.2	287.2	138.328	50630
350	242.1	294.2	142.687	53040

3.1.3. Цирконат неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Цирконат неодима был получен из соответствующего прекурсора прокаливанием при температуре 1500 К. Дифрактограмма образца со структурой пирохлора $Fd\bar{3}m$ и параметром, $a = 10.664(4) \text{ \AA}$ приведена на рис. 30. В работе [92] параметр составляет $a = 10.666 \text{ \AA}$.

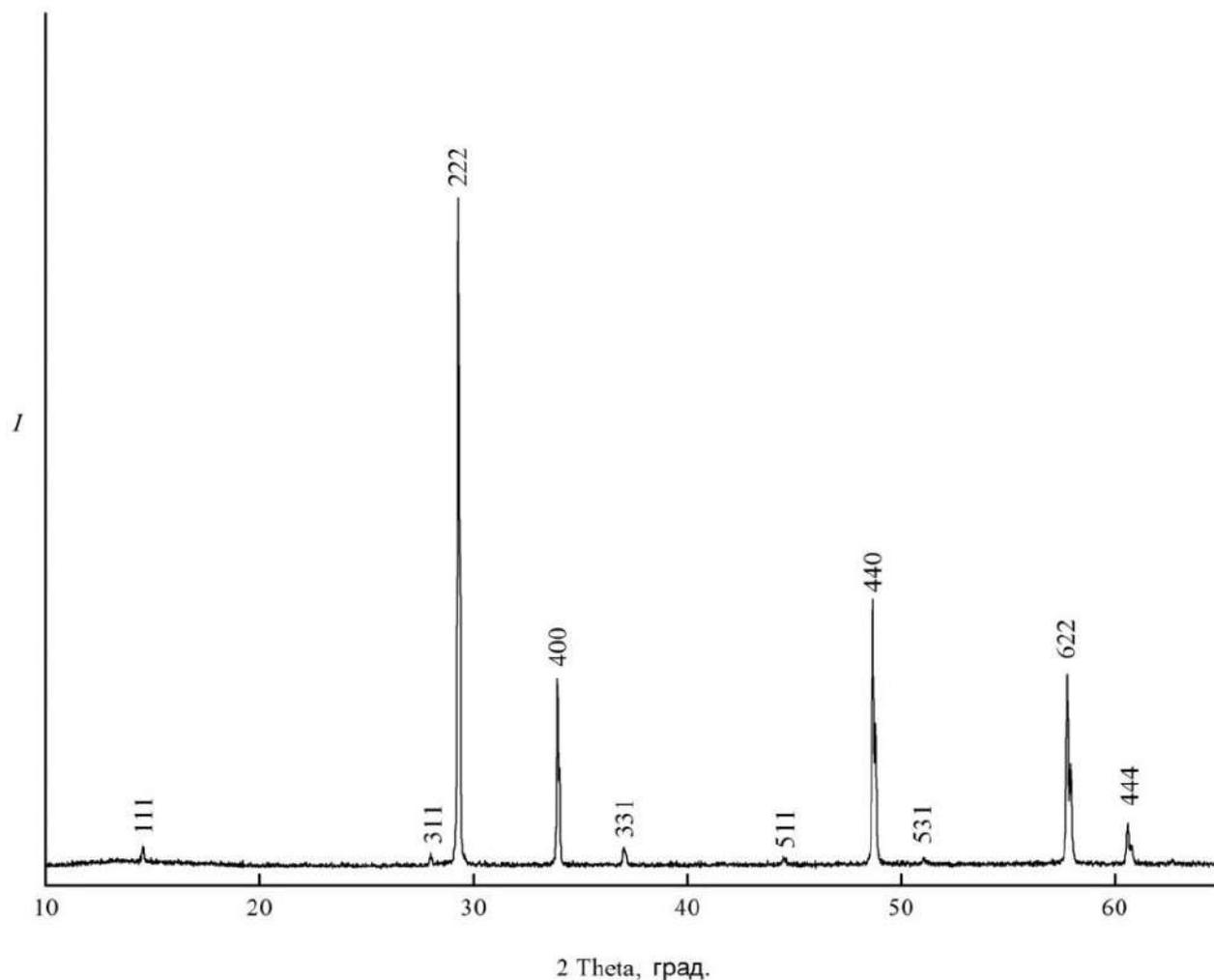


Рис. 30. $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, структура пирохлора, $a = 10.664(4) \text{ \AA}$.

Полученные методом ДСК результаты по измерению изобарной теплоемкости в интервале 300 – 1400 К описываются уравнением Майера-Келли:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 284.4736 + 0.030722 \cdot T - 4880963 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.985361$$

Экспериментальные данные по измерению изобарной теплоемкости в интервале 5-340 К приведены в Приложении II, Табл. 3. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 –

340 К приведены в табл. 5.

Таблица 5. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор).

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	3.239	0.9735	0.3203	8.269
15	5.380	2.668	1.008	29.53
20	8.189	4.586	1.802	63.20
25	11.58	6.767	2.688	112.4
30	15.46	9.214	3.664	179.8
35	19.77	11.92	4.729	267.7
40	24.43	14.86	5.881	378.1
45	29.38	18.02	7.116	512.5
50	34.57	21.38	8.430	672.3
60	45.46	28.64	11.28	1072
70	56.75	36.49	14.40	1583
80	68.17	44.81	17.75	2207
90	79.50	53.50	21.30	2946
100	90.57	62.45	25.02	3796
110	101.3	71.58	28.89	4756
120	111.5	80.84	32.88	5820
130	121.3	90.15	36.97	6985
140	130.5	99.48	41.14	8244
150	139.2	108.8	45.38	9592
160	147.3	118.0	49.68	11025
170	155.0	127.2	54.00	12537
180	162.2	136.2	58.34	14123
190	168.9	145.2	62.71	15779
200	175.2	154.0	67.09	17500
210	181.2	162.7	71.47	19282
220	186.9	171.3	75.84	21123
230	192.2	179.7	80.19	23018
240	197.3	188.0	84.54	24966
250	202.1	196.1	88.86	26963
260	206.6	204.2	93.16	29006
270	210.9	212.0	97.44	31094
280	214.9	219.8	101.7	33223
290	218.7	227.4	105.9	35391
298.15	221.5	233.5	109.3	37185
300	222.1	234.9	110.1	37596
310	225.2	242.2	114.3	39832
320	227.9	249.4	118.4	42098
330	230.1	256.4	122.5	44388
340	231.8	263.3	126.6	46698

3.1.3. Цирконат самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Отжиг прекурсора цирконата самария при 1273 К (4 час) привел к образованию твердого раствора со структурой флюорита, $a = 5.286(8)$ Å типа $Fm\bar{3}m$ (рис. 31). Для получения пирохлора образец отжигали при 1770 К, параметр кубической решетки при этом удвоился и стал равным, $a = 10.577(3)$ Å, соответствующим данным [93].

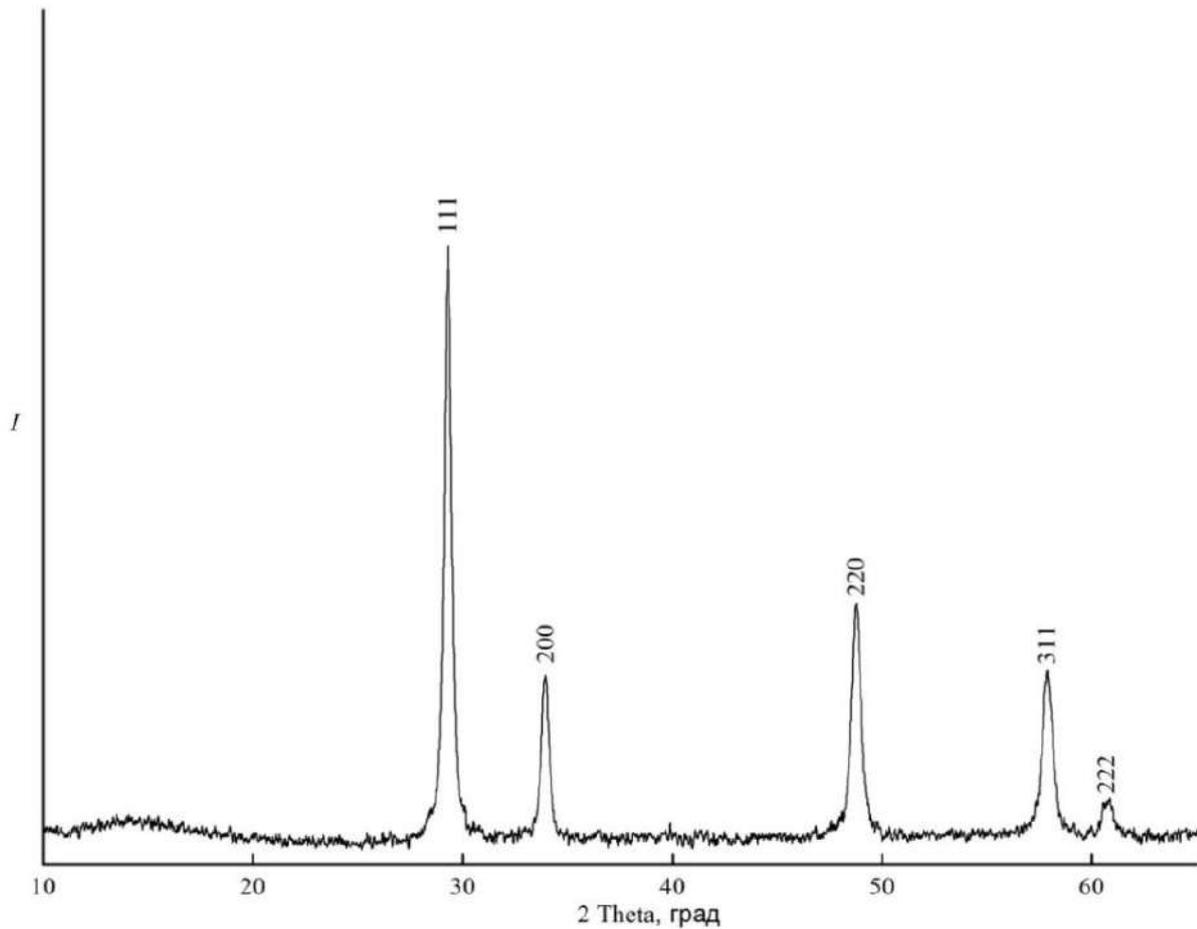


Рис. 31. Цирконат самария, флюорит, $a = 5.287(3)$ Å.

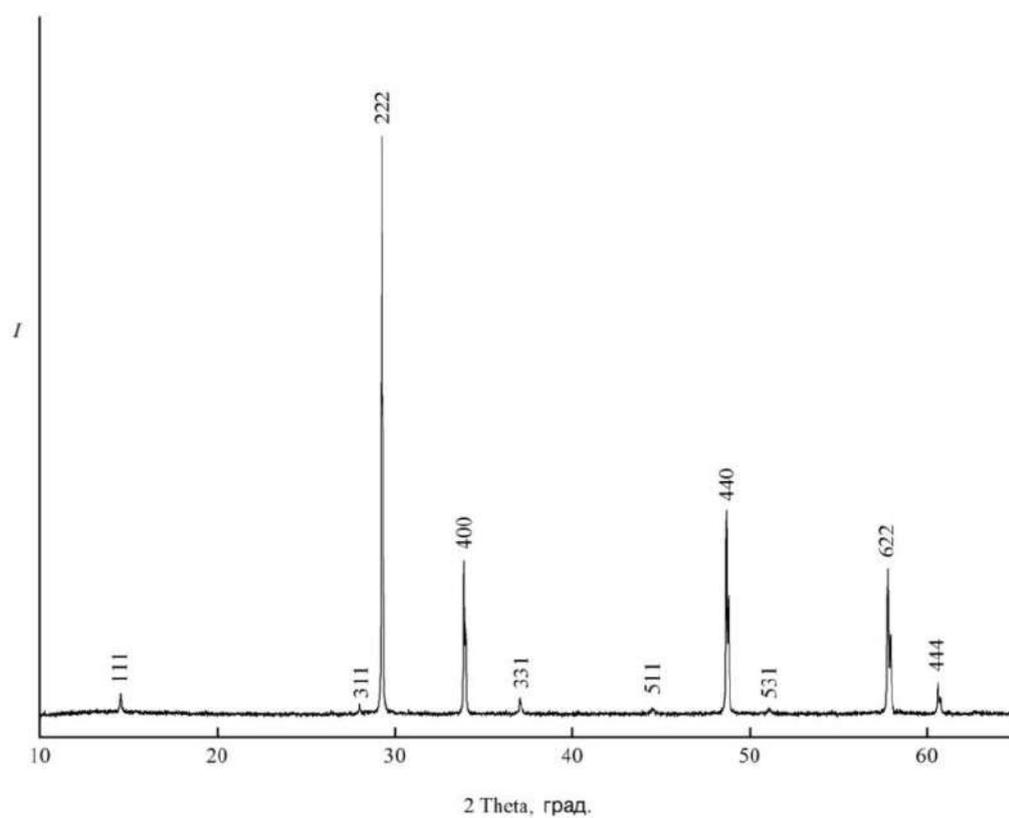


Рис. 32. Цирконат самария, пирохлор, $a = 10.577(3) \text{ \AA}$.

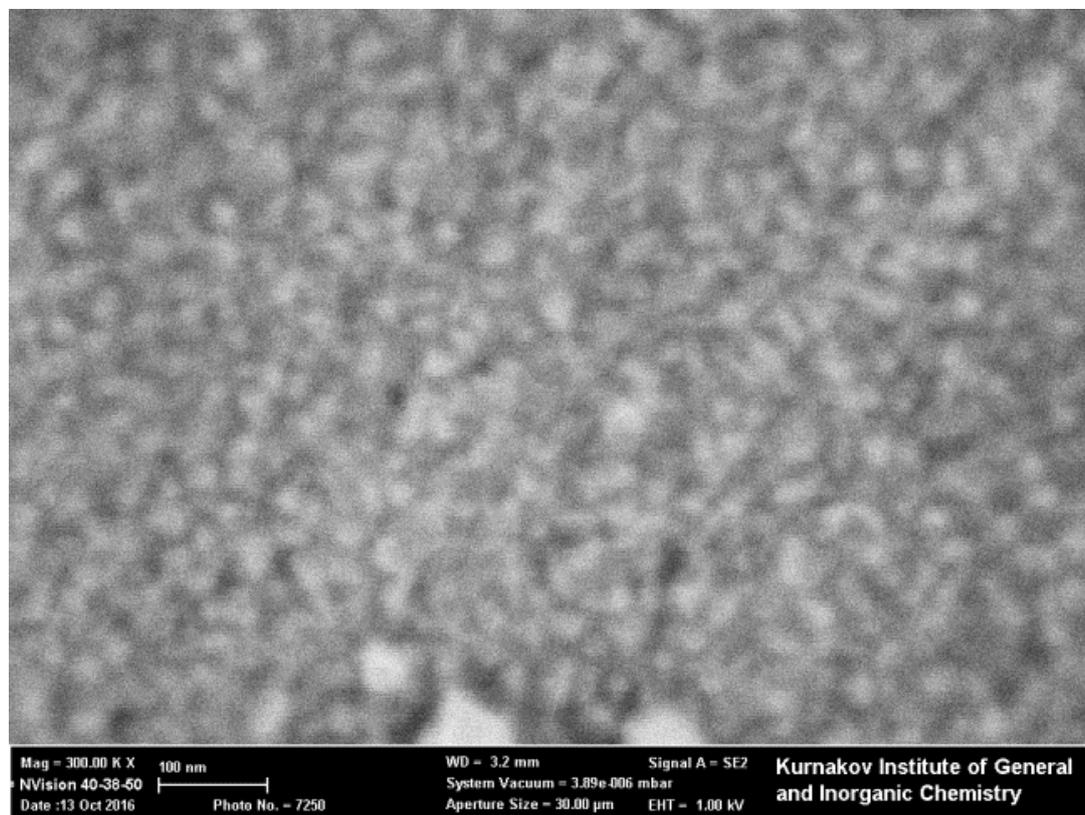


Рис. 33. Морфология цирконата самария, отжиг 1273 К, флюорит.

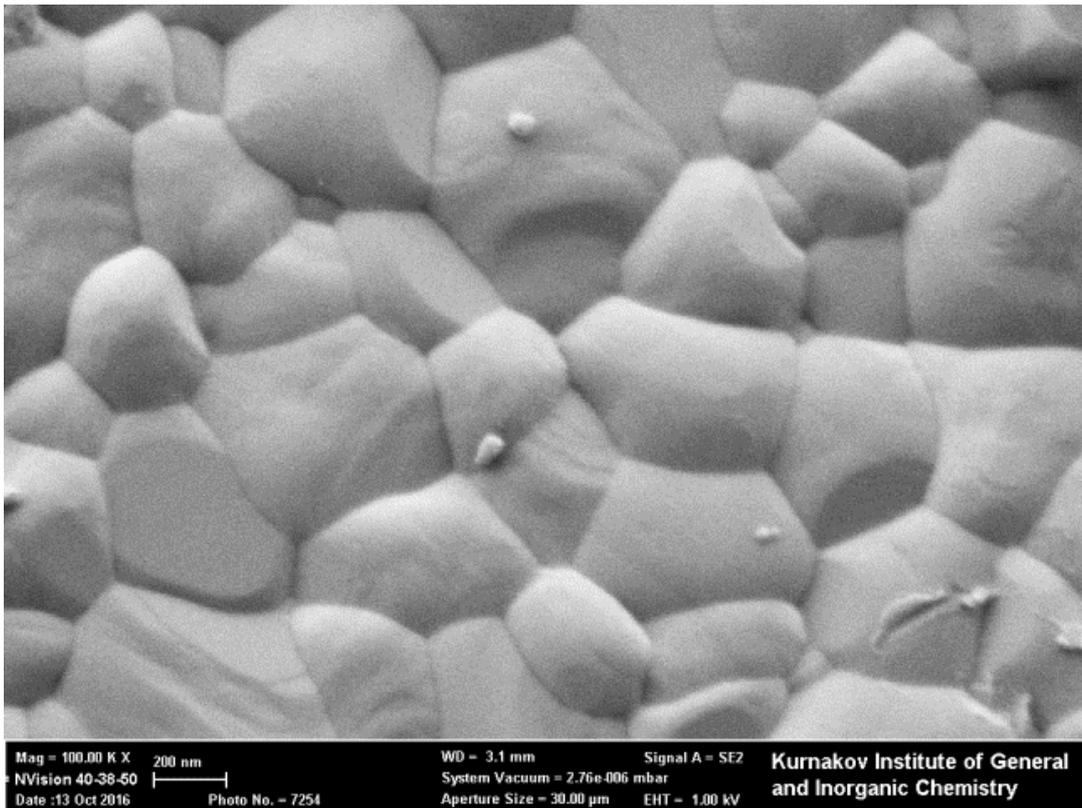


Рис. 34. Морфология цирконата самария, отжиг 1673 К, пирохлор.

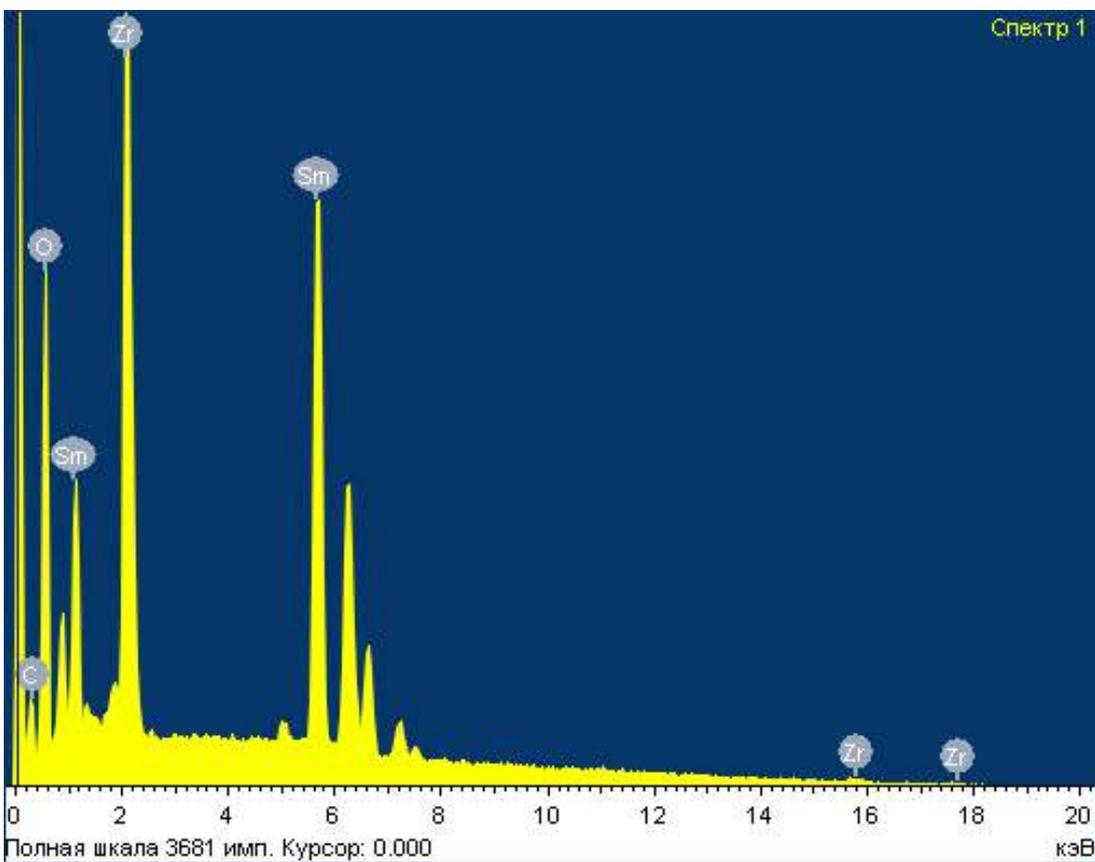


Рис. 35. РЭ спектр образца цирконата самария.

Микроструктура цирконата самария приведена на рис. 33, из которого видна наноразмерность полученного вещества (размер зерен < 20 нм). Отжиг в течение 4 ч при 1670 К ведет к укрупнению кристаллитов (рис. 34) до размеров > 100 нм с одновременным формированием пироклорной структуры. Этот переход «флюорит-пироклор» является необратимым, что подтверждает метастабильность низкотемпературной флюоритной формы по отношению к пироклорной, и носит кинетический характер, обусловленный пространственными затруднениями, возникающими вследствие низкой скорости диффузии компонентов, а также структурной наноразмерности. Этот факт находит подтверждение при проведении термического анализа методом ДСК (рис. 23). Чистоту полученного цирконата самария контролировали также с помощью рентгено-электронных спектров (рис. 35).

В результате высокотемпературного отжига был получен однофазный образец цирконата самария со структурой пироклора пригодный для проведения калориметрических исследований, которые проводили с помощью адиабатической и релаксационной калориметрии, а также ДСК. На рис. 36 показана область температур 0 – 40 К, где приведены экспериментальные значения теплоемкости, включая наши данные и величины из работы [94]. Видно хорошее согласование экспериментальных данных выше 5 К. Результаты трех серий измерений изобарной теплоемкости для цирконата самария данного исследования приведены в приложении II, Табл. 4.

Изобарная теплоемкость при 300 – 1400 К описывается уравнением:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 310.980 + 0.00266 \cdot T - 7765115 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.9997$$

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 330 К приведены в табл. 6.

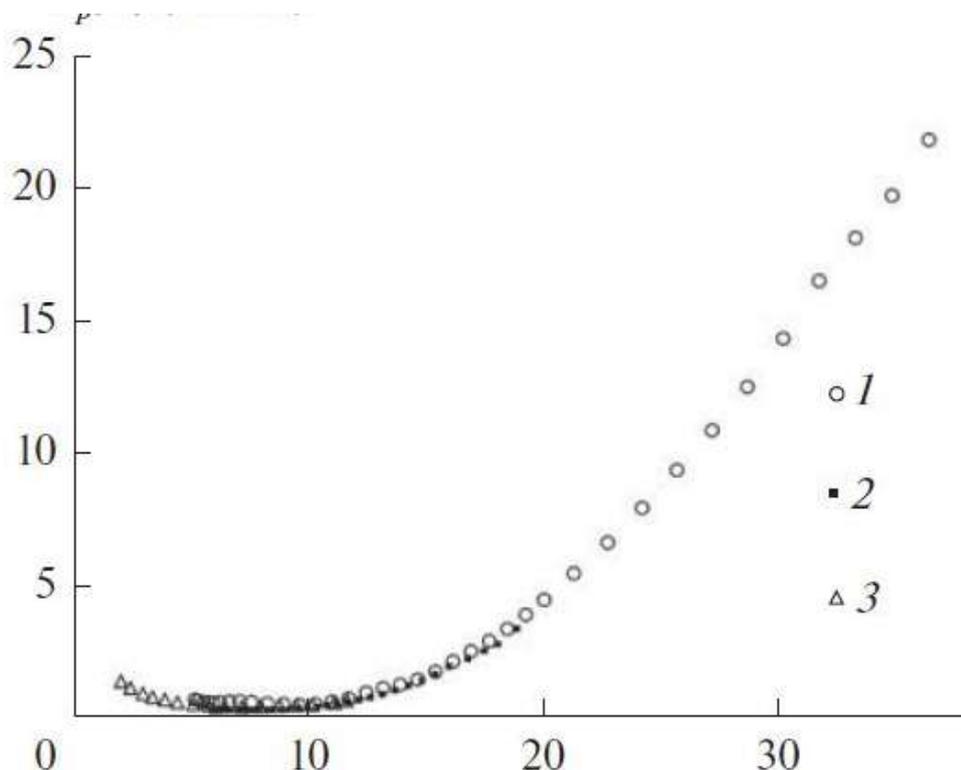


Рис. 36. Изобарная теплоемкость $p\text{-Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ в области 0.5–40 К: 1 – адиабатическая калориметрия; 2,3 – релаксационная калориметрия, 3 – [94].

Таблица 6. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии для $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор), 10–330 К.

$T, \text{ К}$	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.5213	5.948	5.807	1.408
15	1.762	6.335	5.909	6.383
20	4.618	7.198	6.112	21.72
25	8.807	8.656	6.465	54.79
30	14.04	10.71	6.993	111.5
35	20.05	13.32	7.704	196.5
40	26.53	16.41	8.595	312.8
45	33.21	19.92	9.655	462.1
50	39.84	23.77	10.87	644.8
60	52.78	32.18	13.71	1108
70	65.18	41.26	16.99	1699
80	76.97	50.74	20.61	2410
90	88.13	60.45	24.50	3236
100	98.80	70.29	28.59	4171
110	109.1	80.20	32.83	5211
120	119.1	90.12	37.19	6352
130	128.8	100.0	41.64	7592

140	138.0	109.9	46.17	8926
150	146.6	119.7	50.74	10350
160	154.7	129.5	55.36	11860
170	162.2	139.1	60.00	13440
180	169.2	148.5	64.66	15100
190	175.8	157.9	69.32	16820
200	181.9	167.0	73.98	18610
210	187.6	176.1	78.62	20460
220	192.9	184.9	83.25	22360
230	197.9	193.6	87.86	24320
240	202.5	202.1	92.45	26320
250	206.9	210.5	97.00	28370
260	211.0	218.7	101.5	30460
270	214.8	226.7	106.0	32580
280	218.5	234.6	110.5	34750
290	222.0	242.3	114.9	36950
298.15	224.7	248.5	118.4	38770
300	225.3	249.9	119.3	39190
310	228.6	257.3	123.6	41460
320	231.8	264.6	127.9	43760
330	234.9	271.8	132.1	46100

3.1.4. Цирконат европия $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Однофазный стехиометрический цирконат европия был получен из соответствующего прекурсора отжигом при 1773 К в течение 4 час. Полученный образец идентифицирован методом РФА и показано отсутствие посторонних кристаллических фаз (рис. 37), пространственная группа $Fd\bar{3}m$ и параметром, $a = 10.544(3) \text{ \AA}$, хорошо совпадающим с литературными данными, $a = 10.5393 \text{ \AA}$ [95]. Посторонние отражения на дифрактограмме отсутствуют. Морфология образца по данным электронной микроскопии показана на (рис. 38). Размеры кристаллитов составляют 100 нм и более, т.е. образец не является наноразмерным и пригоден для измерения макро свойств.

Отсутствие посторонних примесей следует из данных рентгено-электронных спектров (рис. 39).

Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора цирконата европия приведены в Приложении II, Табл. 5. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные

термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 7.

Высокотемпературная теплоемкость, полученная методом ДСК при 330-1400 К, описывается уравнением Майера-Келли вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 276.014 + 0.045072 \cdot T - 5032876 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99994$$

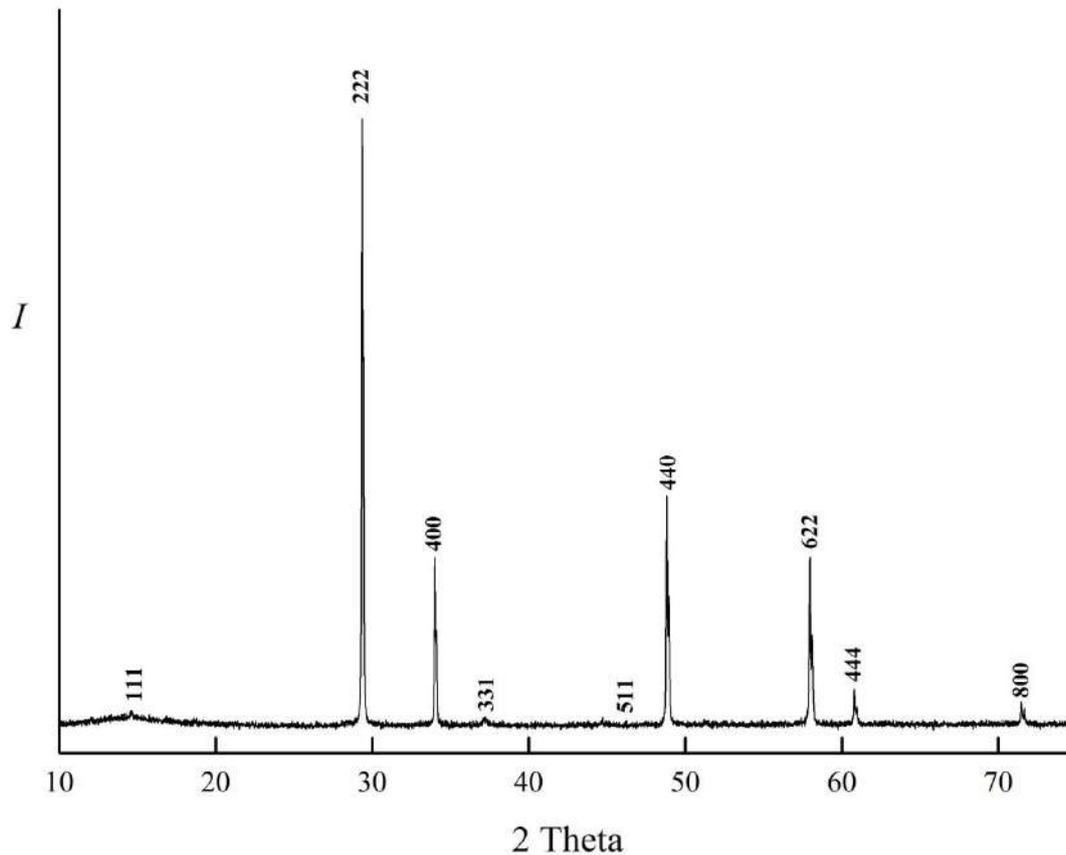


Рис. 37. Дифрактограмма цирконата европия, пирохлор, $a = 10.544(3) \text{ \AA}$.

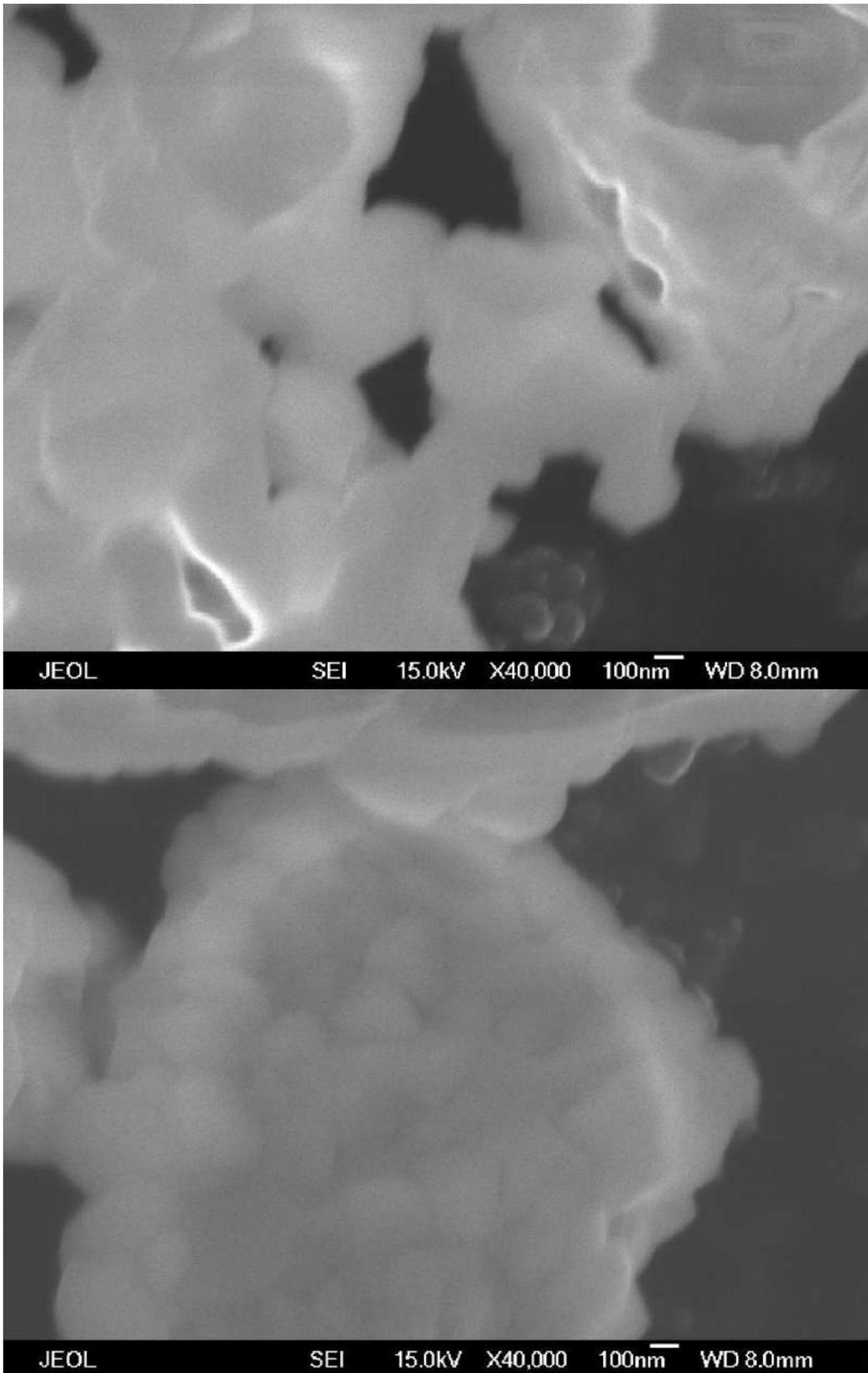


Рис. 38. Микрофотография образца цирконата европия, размер кристаллитов ~100 нм

Для цирконата европия (пирохлор) были выполнены измерения зависимости параметра кубической решетки от температуры, (рис. 40, 41) и рассчитаны размеры ОКР (рис. 42).

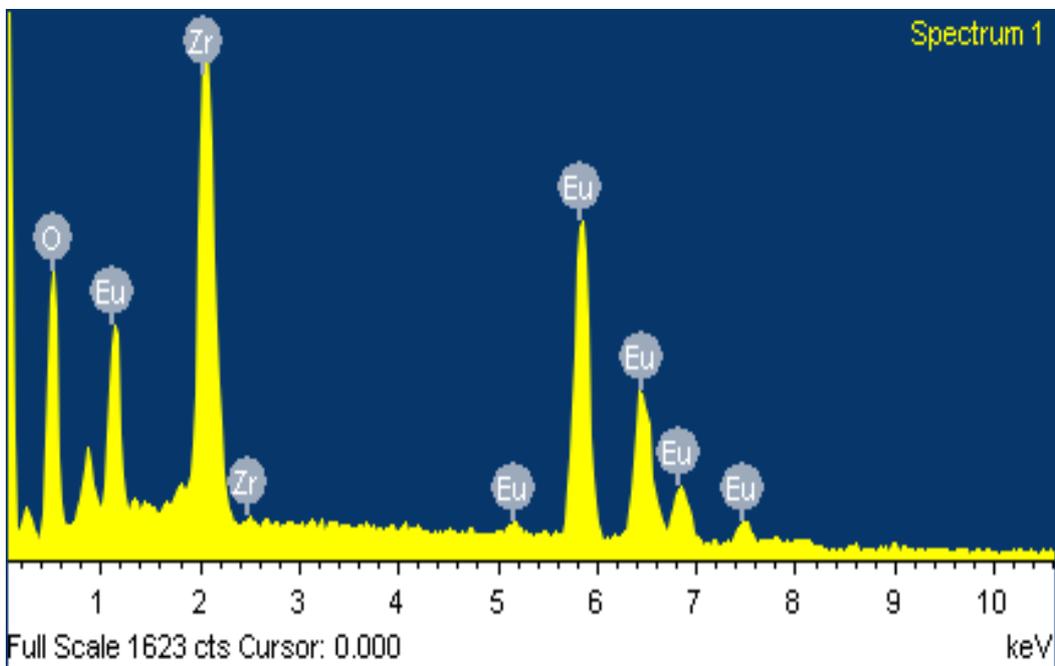
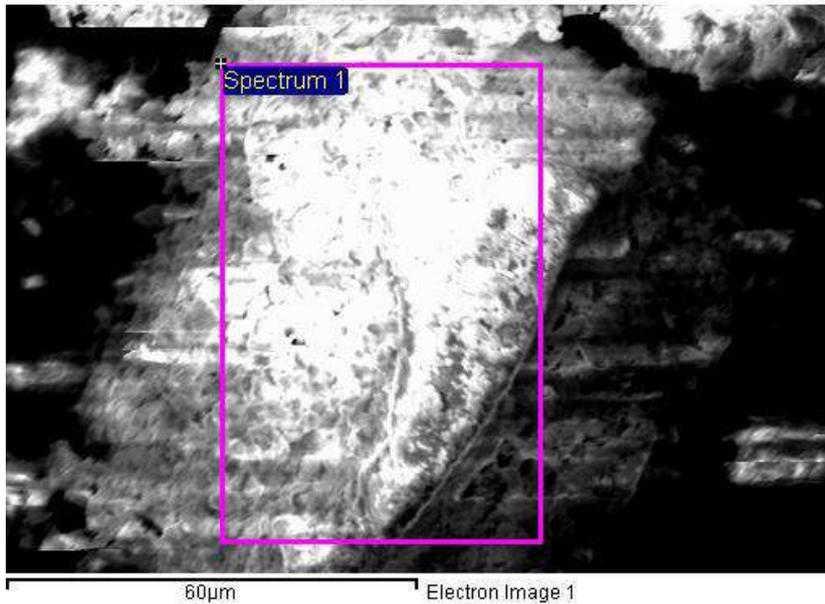
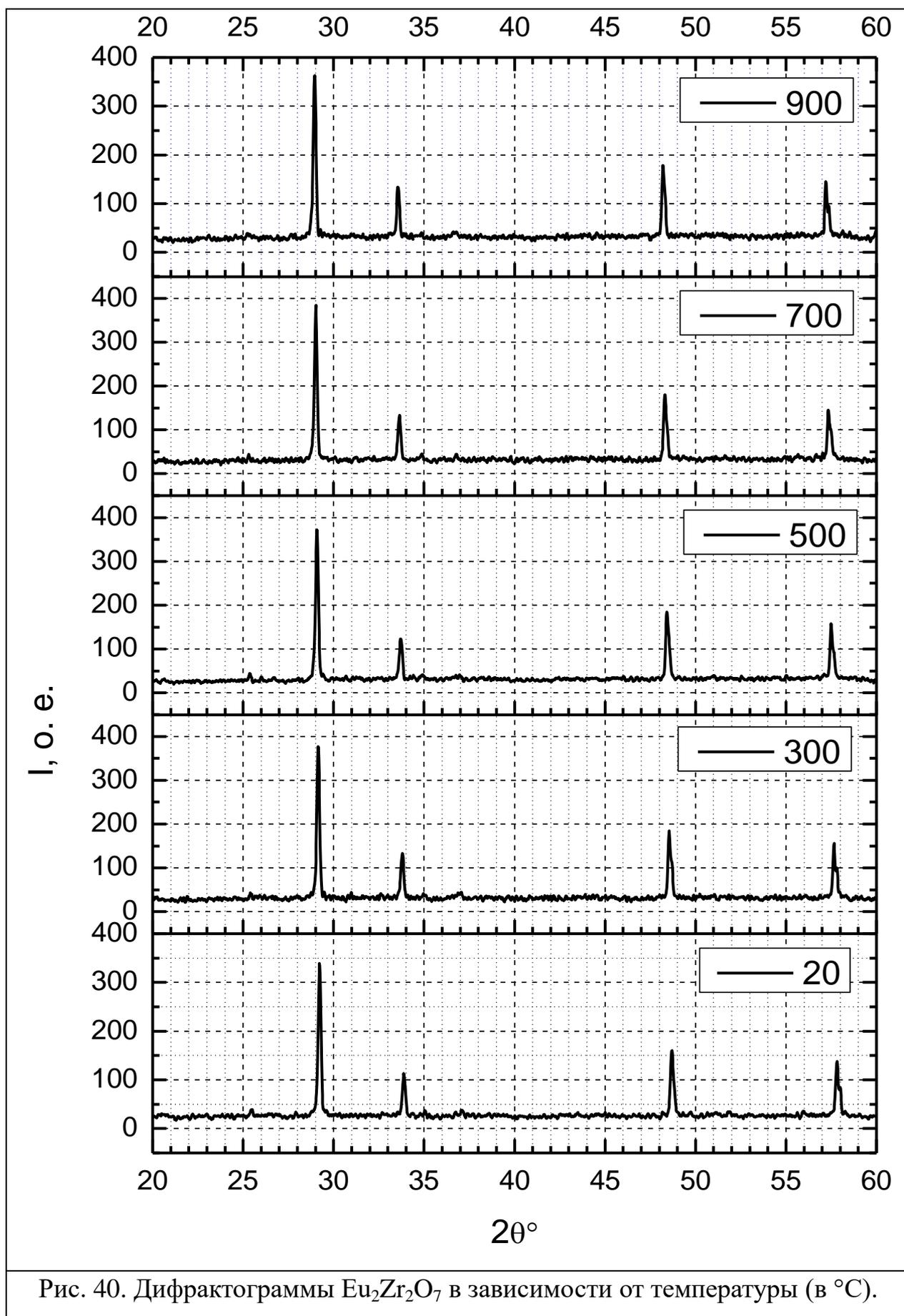


Рис. 39. РЭС образца цирконата европия.



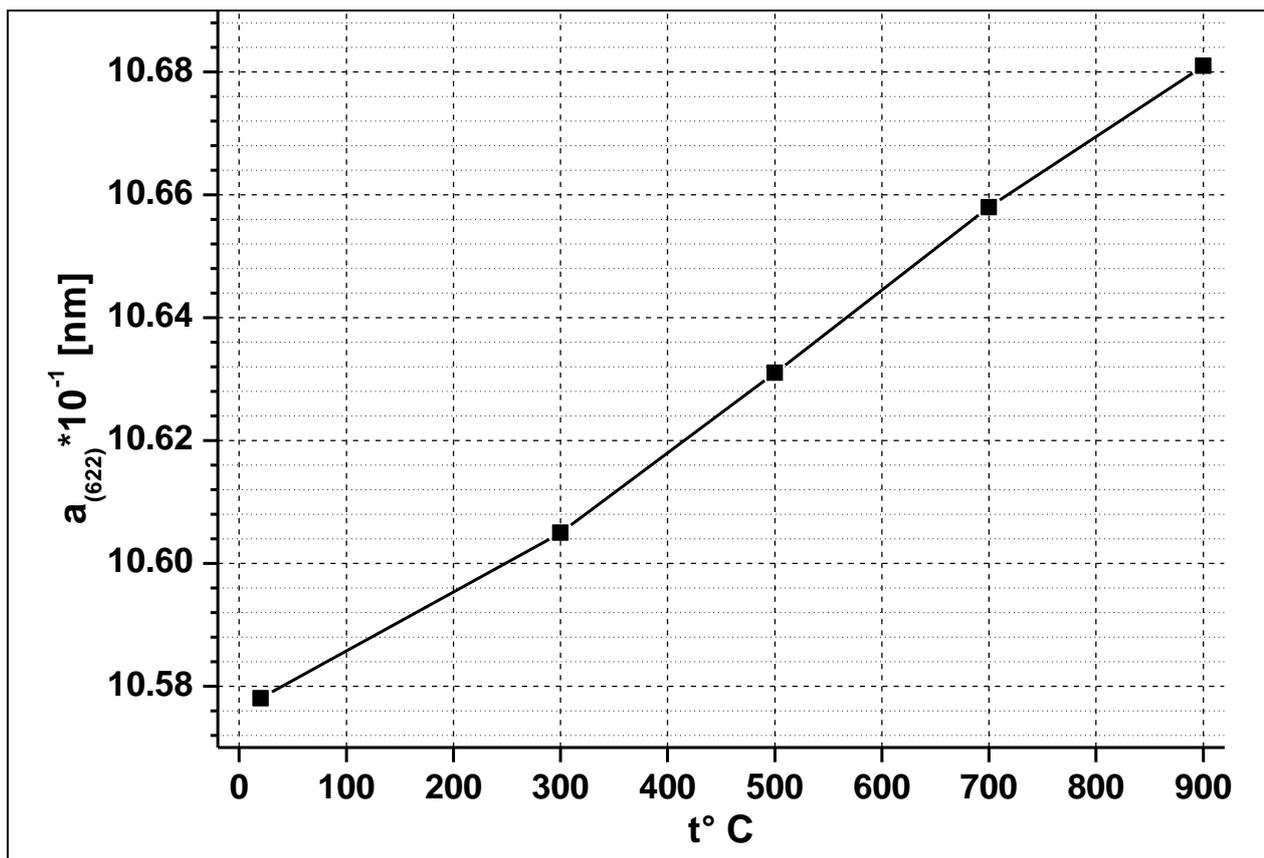
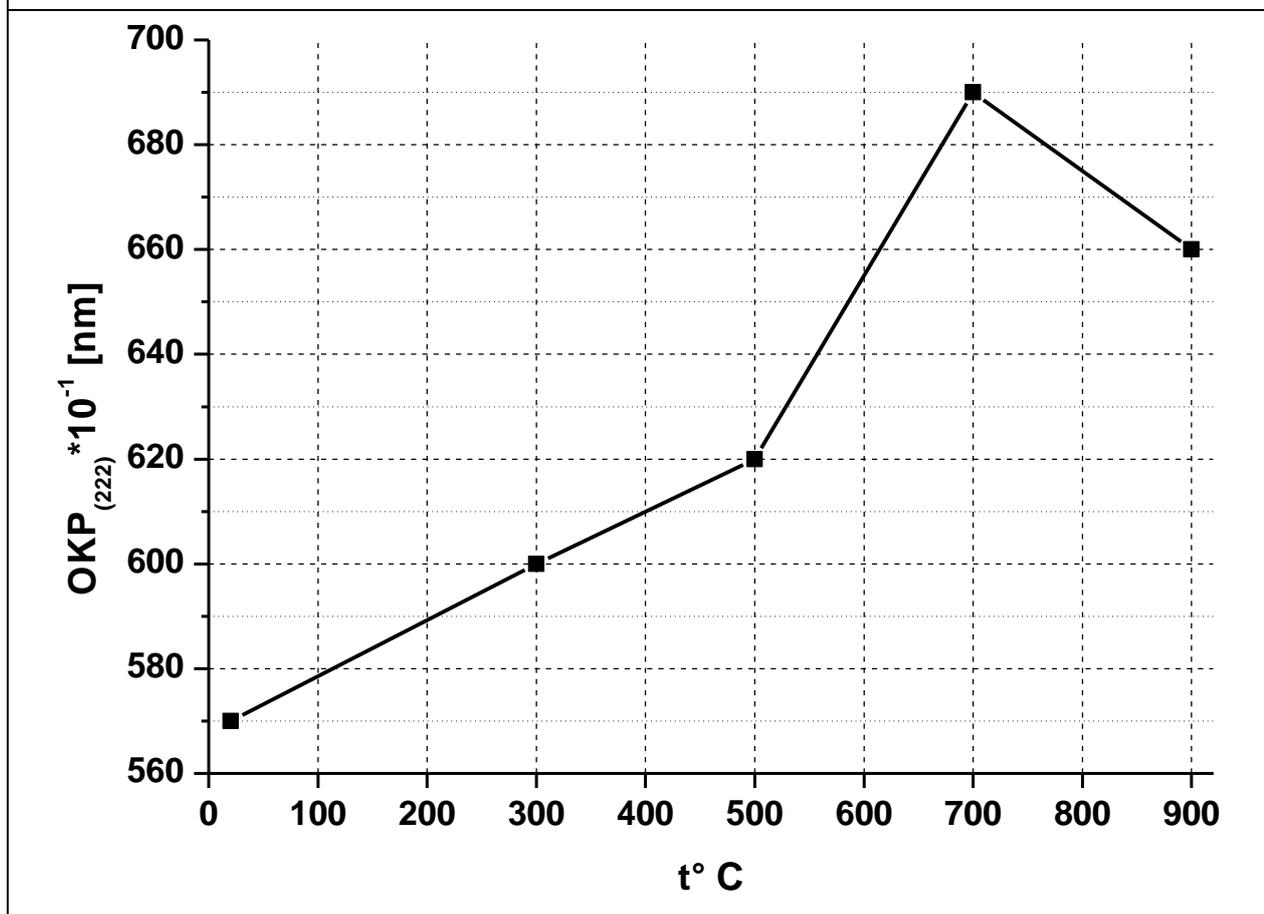
Рис. 41. Зависимость параметра решетки a от температуры.

Рис. 42. Зависимость размера ОКР от температуры.

Таблица 7. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-330 К) для $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор).

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.8044	0.1841	0.06338	1.643
15	1.697	0.6323	0.2457	7.322
20	3.911	1.395	0.4828	20.86
25	7.228	2.606	0.8215	48.30
30	11.46	4.285	1.288	94.69
35	16.43	6.416	1.894	164.1
40	22.00	8.967	2.641	260.0
45	28.02	11.90	3.528	384.9
50	34.40	15.18	4.548	540.8
60	47.82	22.63	6.961	951.4
70	61.62	31.03	9.821	1498
80	75.35	40.16	13.06	2183
90	88.69	49.81	16.63	3004
100	101.5	59.82	20.47	3955
110	113.5	70.06	24.53	5031
120	124.8	80.43	28.77	6223
130	135.4	90.84	33.16	7524
140	145.2	101.2	37.67	8927
150	154.3	111.6	42.26	10425
160	162.7	121.8	46.93	12010
170	170.6	131.9	51.64	13677
180	177.9	141.8	56.39	15420
190	184.8	151.7	61.16	17234
200	191.2	161.3	65.94	19114
210	197.2	170.8	70.72	21057
220	202.9	180.1	75.49	23058
230	208.2	189.2	80.25	25114
240	213.2	198.2	84.98	27221
250	217.9	207.0	89.69	29377
260	222.3	215.6	94.39	31578
270	226.4	224.1	99.03	33822
280	230.2	232.4	103.7	36105
290	233.8	240.5	108.3	38425
298.15	236.5	247.1	112	40340
300	237.2	248.5	112.8	40779
310	240.4	256.3	117.3	43167
320	243.5	264.0	121.8	45586
330	246.5	271.6	126.2	48036
340	249.7	279.0	130.6	50517

3.1.5. Цирконат гадолия $Gd_2Zr_2O_7$.

Цирконат гадолия был синтезирован обратным осаждением с последующим отжигом при температуре 1270 К флюорит (рис. 43) и 1770 К пироклор (рис. 44) в течение 4 час. Посторонние отражения в обоих случаях отсутствуют, пространственная группа в первом случае $Fm\bar{3}m$ и параметром кубической ячейки, $a = 5.263(5)$ Å. В случае пироклора (рис. 44) происходит понижение симметрии до группы $Fd\bar{3}m$ и удвоение параметра ячейки, $a = 10.518(8)$ Å, который сравним с литературными данными [96] $a = 10.5169$ Å. Для цирконата гадолия в форме флюорита параметр a уменьшается в два раза [107]. Отсутствие посторонних примесей показали РЭС исследования (рис. 45). На изображении СЭМ видно, что частицы цирконата гадолия имеют размеры порядка 100 нм, т.е. образец не является наноразмерным. Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора цирконата гадолия приведены в Приложении II, Табл. 6.

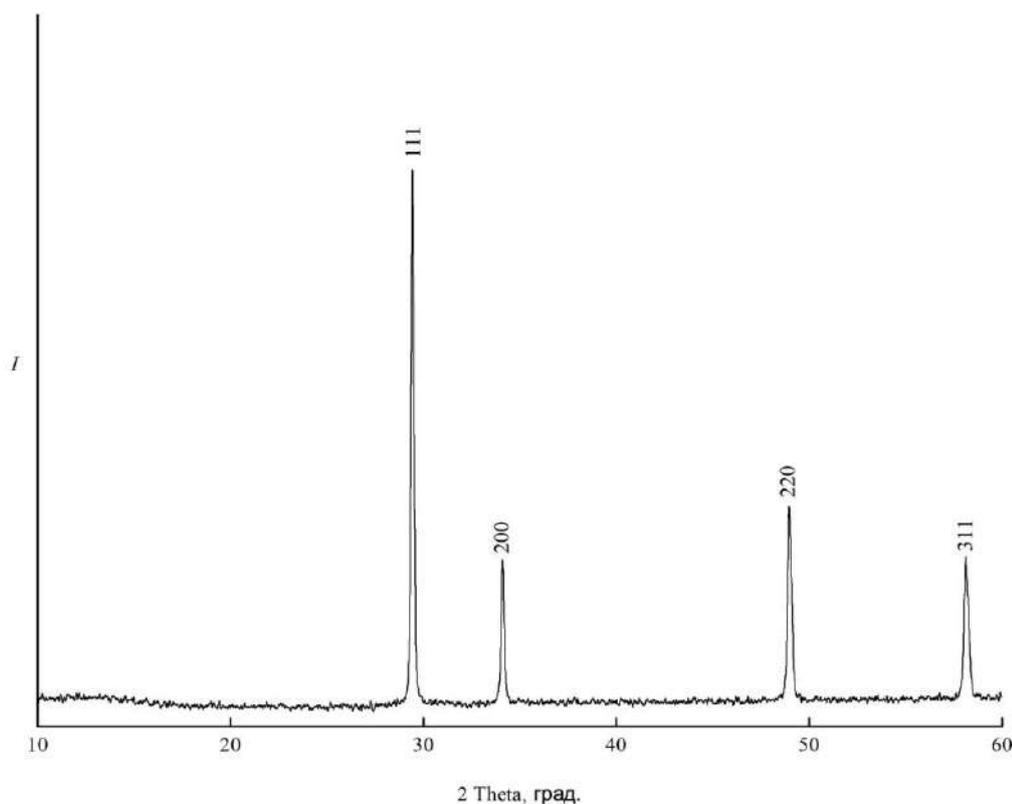


Рис. 43. Дифрактограмма образца цирконата гадолия со структурой флюорита, параметр решетки, $a = 5.263(5)$ Å.

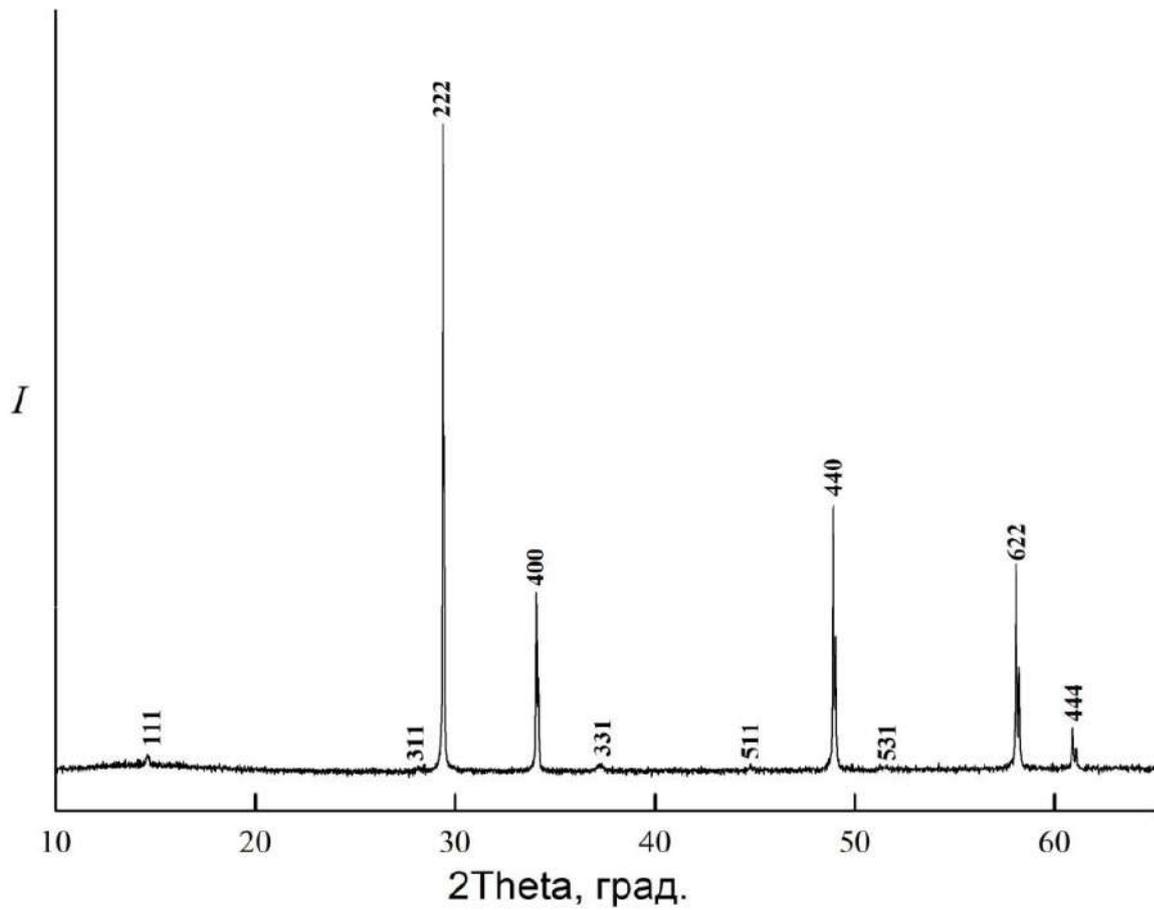


Рис. 44. Дифрактограмма цирконата гадолиния со структурой пирохлора, параметр решетки, $a = 10.518(8) \text{ \AA}$.

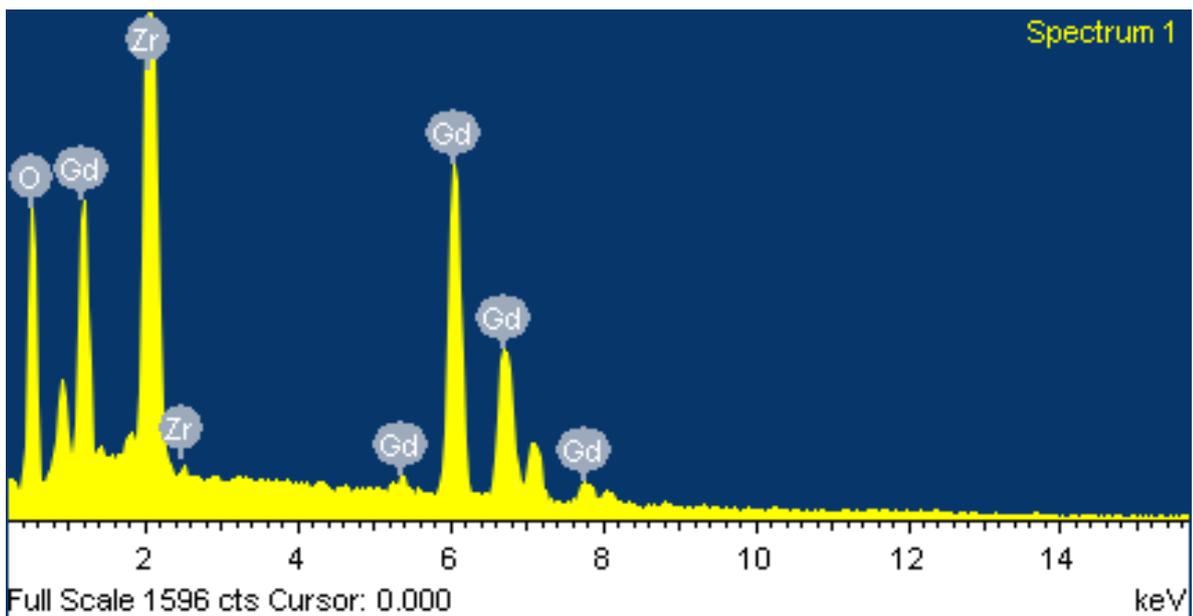


Рис. 45. РЭС образца цирконата гадолиния.

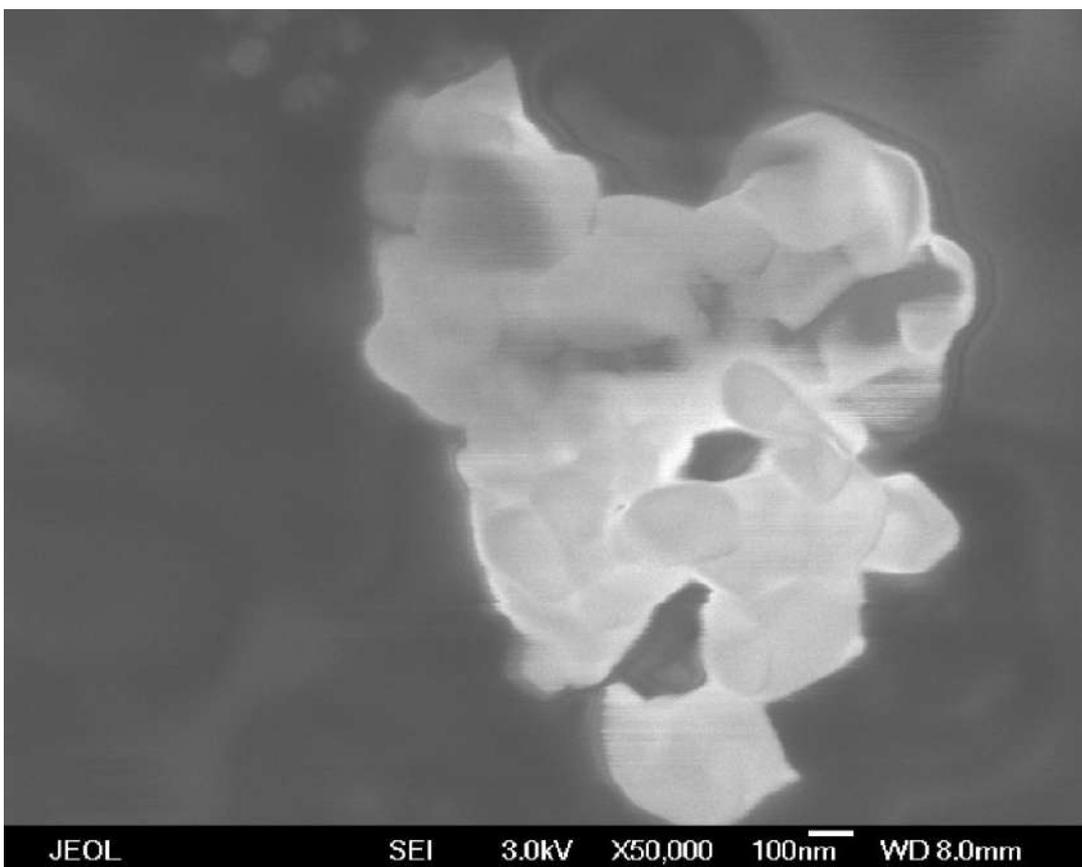
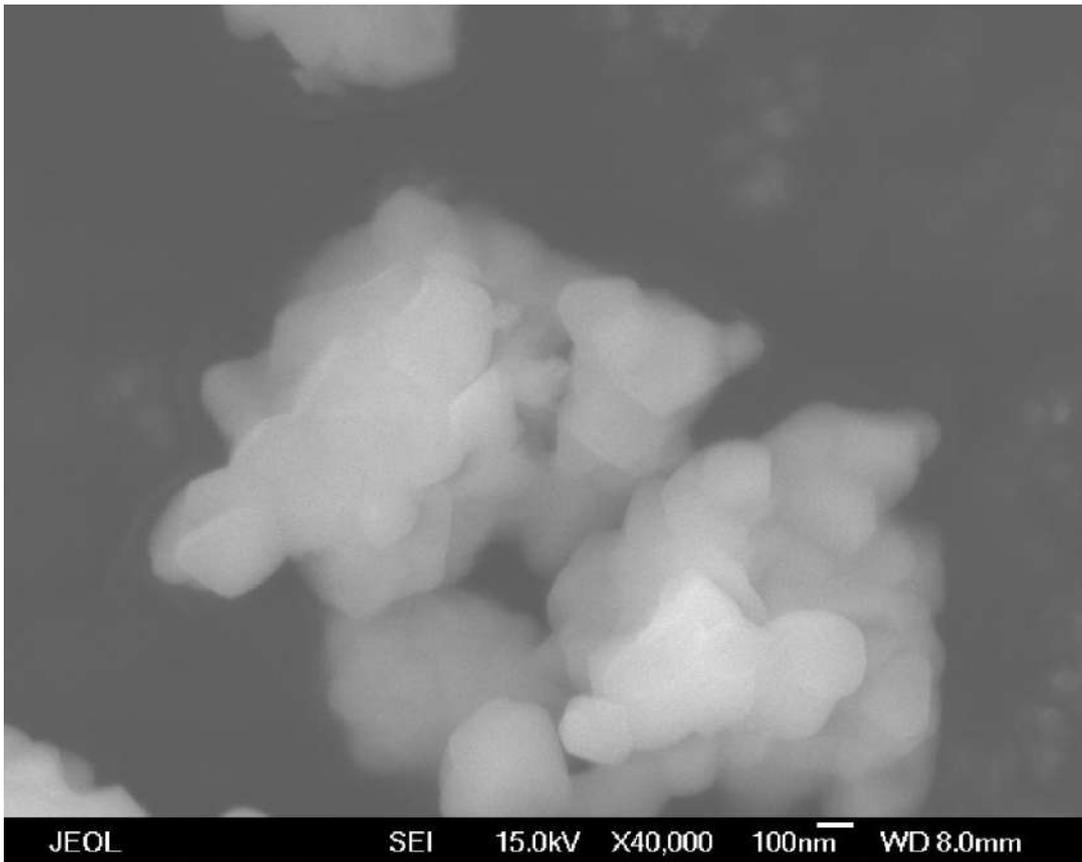


Рис. 46. Морфология цирконата гадолиния, пирохлор.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 8. Высокотемпературная теплоемкость цирконата гадолиния (пирохлор), полученная методом ДСК при 330-1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 261.902 + 0.04764 \cdot T - 5113180 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99997$$

Таблица 8. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-330 К) для $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор).

$T, \text{ К}$	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	3.239	0.9735	0.3203	8.269
15	5.380	2.668	1.008	29.53
20	8.189	4.586	1.802	63.20
25	11.58	6.767	2.688	112.4
30	15.46	9.214	3.664	179.8
35	19.77	11.92	4.729	267.7
40	24.43	14.86	5.881	378.1
45	29.38	18.02	7.116	512.5
50	34.57	21.38	8.430	672.3
60	45.46	28.64	11.28	1072
70	56.75	36.49	14.40	1583
80	68.17	44.81	17.75	2207
90	79.50	53.50	21.30	2946
100	90.57	62.45	25.02	3796
110	101.3	71.58	28.89	4756
120	111.5	80.84	32.88	5820
130	121.3	90.15	36.97	6985
140	130.5	99.48	41.14	8244
150	139.2	108.8	45.38	9592
160	147.3	118.0	49.68	11025
170	155.0	127.2	54.00	12537
180	162.2	136.2	58.34	14123
190	168.9	145.2	62.71	15779
200	175.2	154.0	67.09	17500
210	181.2	162.7	71.47	19282
220	186.9	171.3	75.84	21123
230	192.2	179.7	80.19	23018
240	197.3	188.0	84.54	24966
250	202.1	196.1	88.86	26963
260	206.6	204.2	93.16	29006
270	210.9	212.0	97.44	31094
280	214.9	219.8	101.7	33223

290	218.7	227.4	105.9	35391
298.15	221.5	233.5	109.3	37185
300	222.1	234.9	110.1	37596
310	225.2	242.2	114.3	39832
320	227.9	249.4	118.4	42098
330	230.1	256.4	122.5	44388
340	231.8	263.3	126.6	46698

3.2.1. Твердый раствор $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

Синтезированные образцы твердого раствора оксидов тербия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в кубической ячейке флюорита с параметром, $a = 5.237(3) \text{ \AA}$ (рис. 47). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [72]. Посторонние фазы отсутствуют, также как и примеси (рис. 48). На микрофотографии частиц твердого раствора видно (рис. 49), что их размеры $\geq 100 \text{ нм}$, т.е. полученное вещество не является наноразмерным.

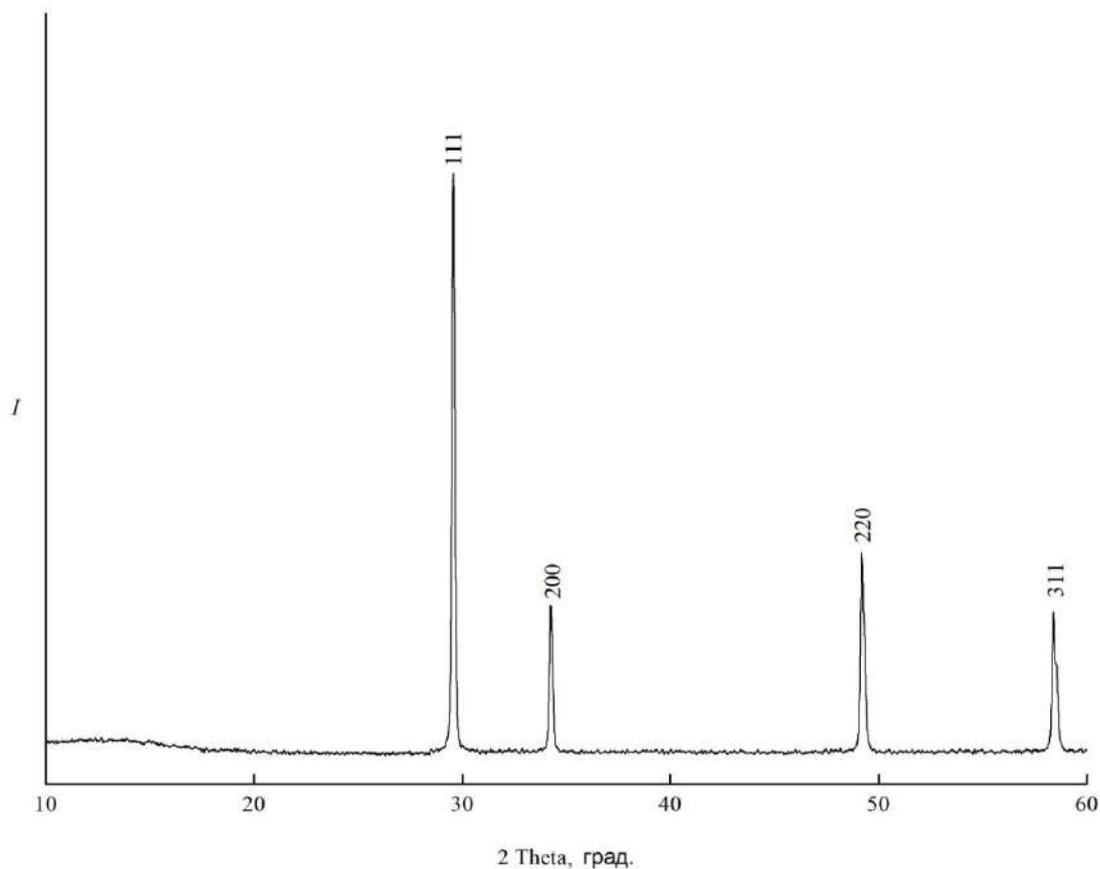


Рис. 47. Дифрактограмма твердого раствора состава $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, флюорит, $a = 5.237(3) \text{ \AA}$.

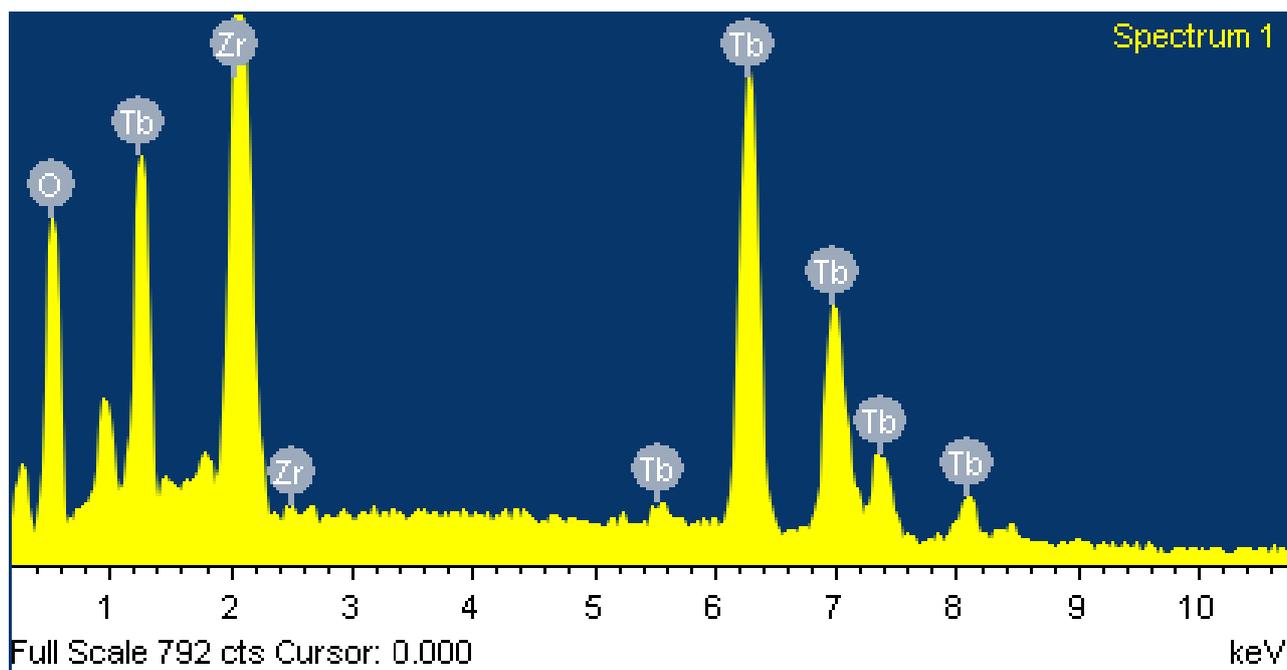


Рис. 48. РЭС образца твердого раствора состава Tb₂O₃·2ZrO₂.

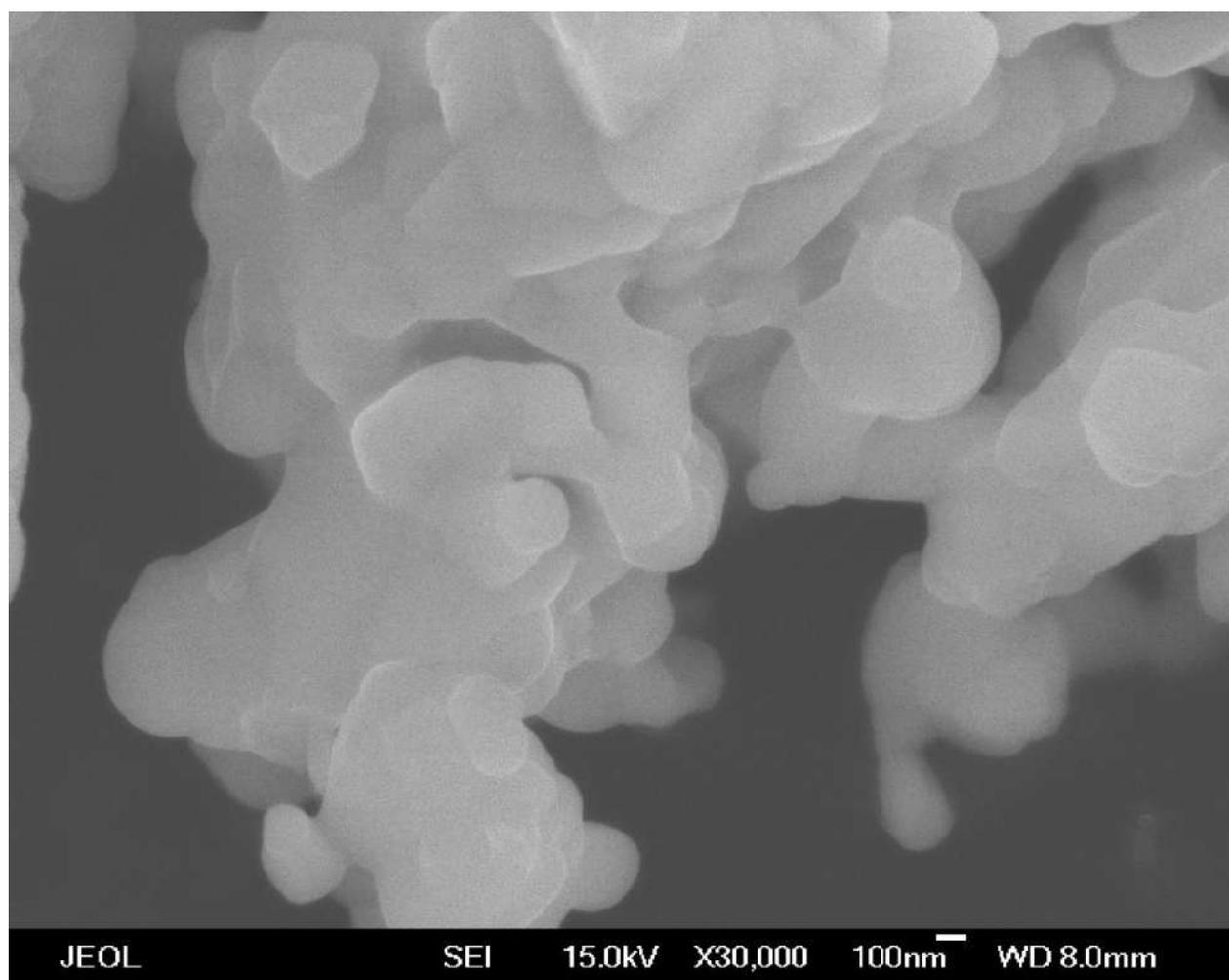


Рис. 49. СЭМ образца твердого раствора состава Tb₂O₃·2ZrO₂.

Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ приведены в Приложении II, Табл. 7. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 9.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, полученная методом ДСК при 330-1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 239.4538 + 0.078714 \cdot T - 3521722 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99976$$

Таблица 9. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ (флюорит).

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.9397	0.9085	0.8417	0.6680
15	3.213	1.646	0.9399	10.59
20	6.495	2.972	1.248	34.48
25	10.62	4.830	1.752	76.94
30	15.41	7.165	2.439	141.8
35	20.72	9.920	3.293	231.9
40	26.36	13.04	4.302	349.5
45	32.17	16.47	5.456	495.8
50	38.08	20.17	6.741	671.4
60	50.03	28.17	9.635	1112
70	62.00	36.78	12.89	1672
80	73.77	45.83	16.44	2351
90	85.21	55.18	20.22	3146
100	96.30	64.74	24.19	4054
110	107.0	74.42	28.32	5071
120	117.3	84.18	32.57	6193
130	127.1	93.95	36.91	7415
140	136.4	103.7	41.34	8734
150	145.2	113.4	45.82	10140
160	153.5	123.1	50.35	11640
170	161.3	132.6	54.91	13210
180	168.6	142.0	59.49	14860
190	175.4	151.3	64.08	16580
200	181.8	160.5	68.67	18370
210	187.7	169.5	73.26	20220
220	193.3	178.4	77.84	22120
230	198.4	187.1	82.40	24080

240	203.2	195.6	86.94	26090
250	207.6	204.0	91.45	28140
260	211.7	212.2	95.94	30240
270	215.5	220.3	100.4	32380
280	219.0	228.2	104.8	34550
290	222.3	236.0	109.2	36760
298.15	224.7	242.2	112.8	38580
300	225.3	243.5	113.6	38990
310	228.0	251.0	117.9	41260
320	230.6	258.3	122.2	43550
330	232.9	265.4	126.4	45870
340	235.1	272.4	130.6	48210

3.2.2. Твердый раствор $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

Синтезированные образцы твердого раствора оксидов диспрозия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в кубической ячейке флюорита с параметром, $a = 5.222(4)$ Å (рис. 50). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [73]. Посторонние фазы отсутствуют, также как и примеси (рис. 51). На микрофотографии частиц твердого раствора видно (рис. 52), что их размеры ≥ 100 нм, т.е. полученное вещество не является наноразмерным.

Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ приведены в Приложении II, Табл. 8.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $Dy_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, полученная методом ДСК при 330-1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, (\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})) = 243.0976 + 0.053305 \cdot T - 21979636 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99967$$

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 10.

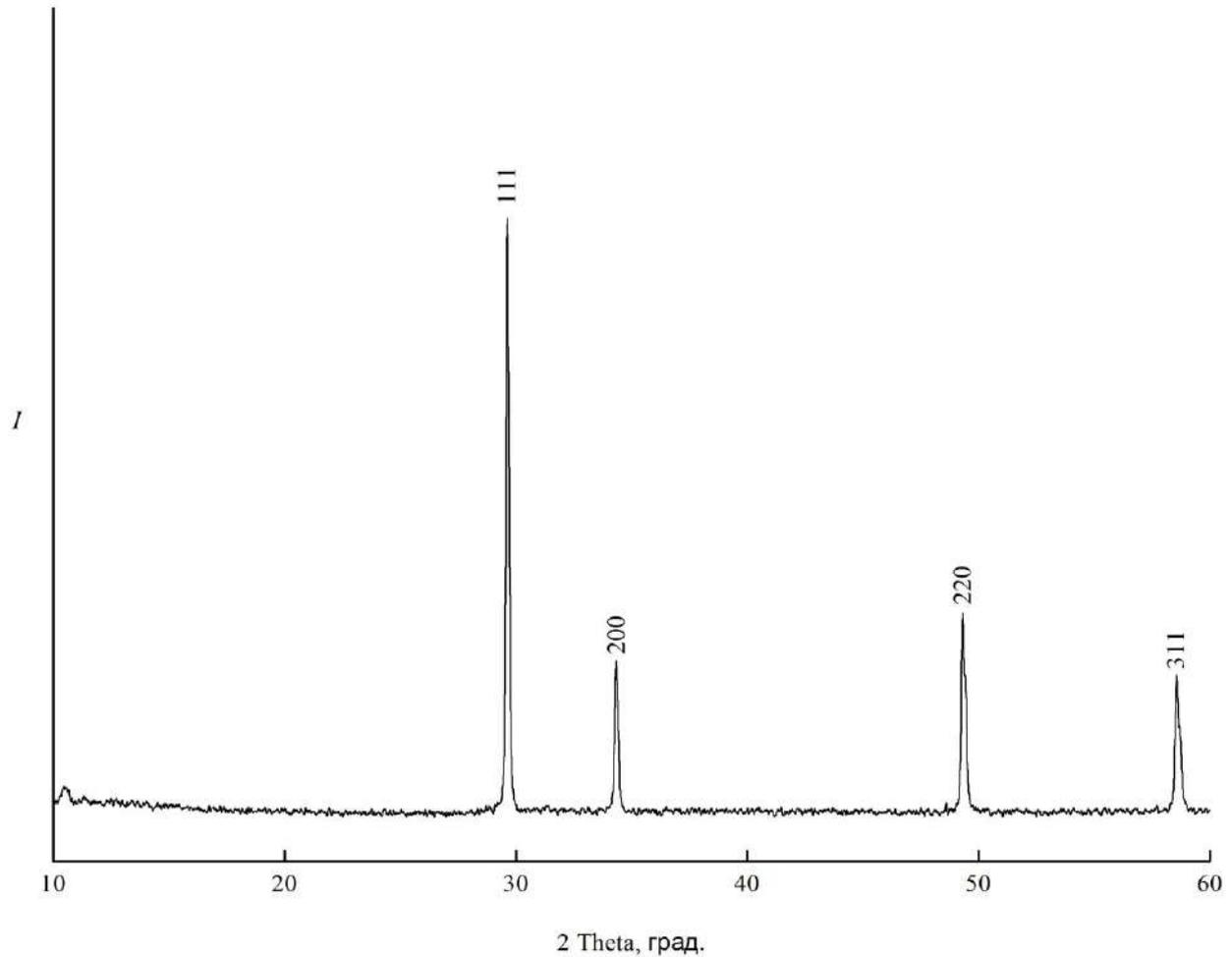


Рис. 50. Дифрактограмма твердого раствора оксидов диспрозия и циркония состава 1:2, флюорит, $a = 5.222(4) \text{ \AA}$.

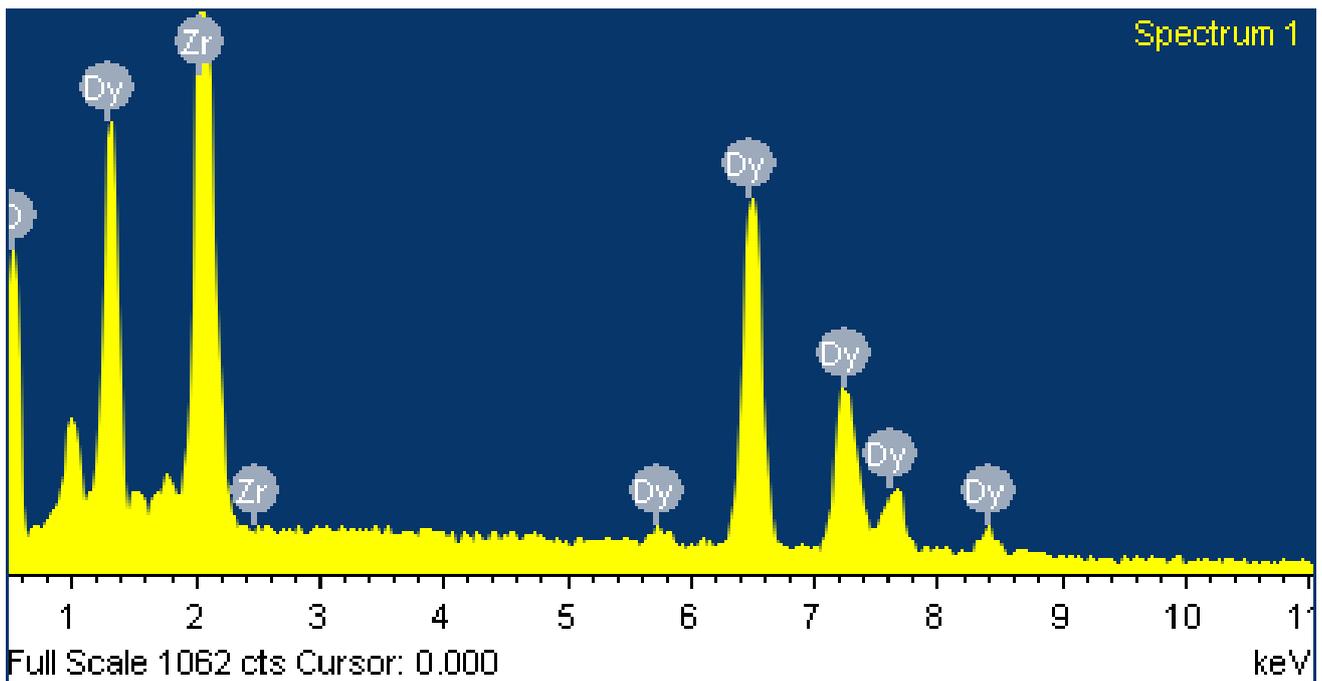


Рис. 51. РЭС образца твердого раствора состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

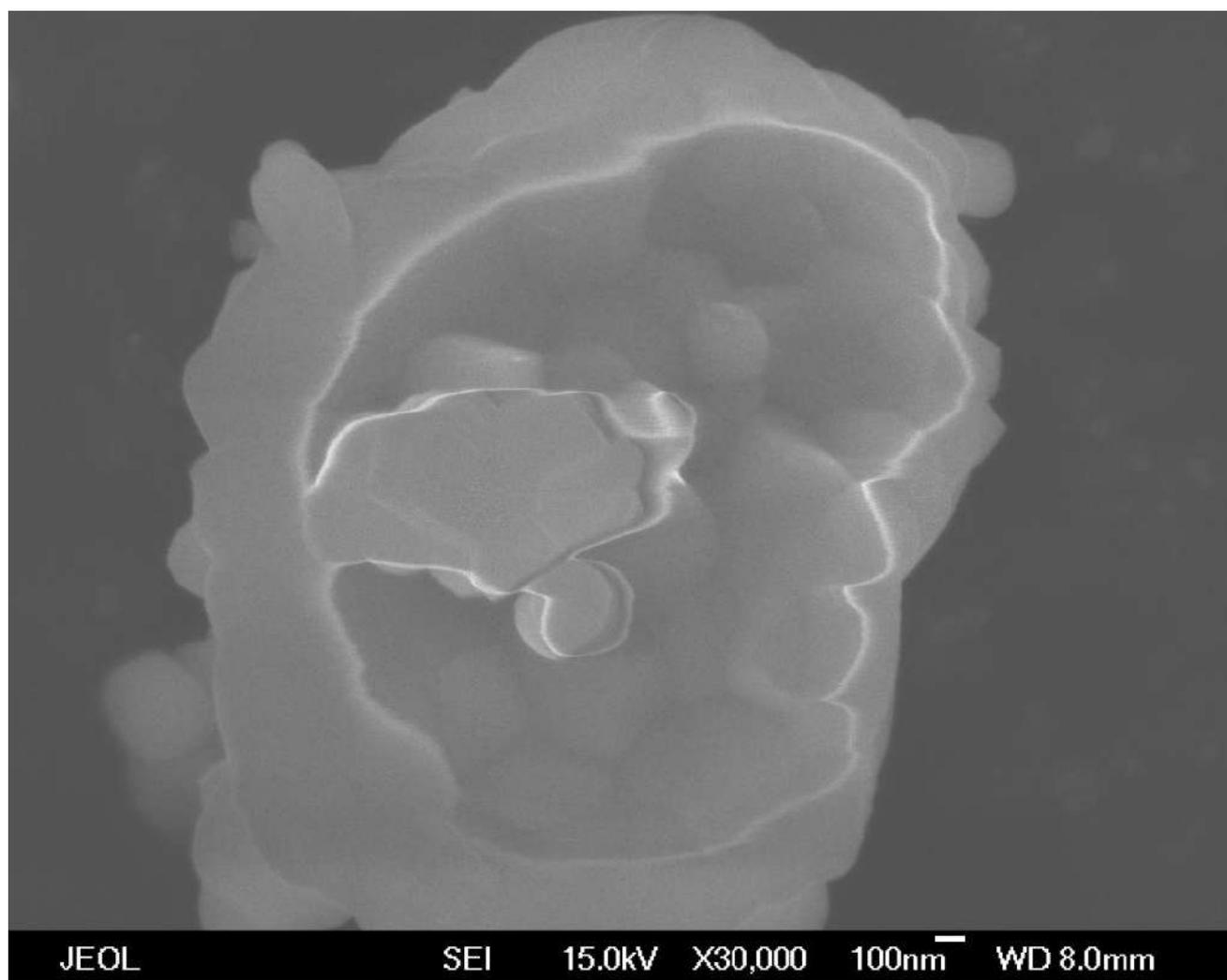


Рис. 52. СЭМ образца твердого раствора состава $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Таблица 10. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит).

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	1.234	0.2108	0.03572	1.751
15	2.578	0.9372	0.2004	11.05
20	5.287	2.184	0.5299	33.08
25	9.625	3.922	1.027	72.39
30	14.48	6.118	1.686	133.0
35	19.73	8.737	2.501	218.3
40	25.50	11.74	3.465	331.2
45	31.69	15.10	4.568	474.0
50	38.17	18.77	5.803	648.5
60	51.59	26.91	8.630	1097
70	64.89	35.87	11.87	1680

80	77.21	45.36	15.46	2392
90	88.72	55.12	19.32	3221
100	100.4	65.07	23.40	4167
110	111.8	75.17	27.65	5228
120	122.7	85.37	32.03	6401
130	132.9	95.60	36.53	7679
140	142.5	105.8	41.11	9057
150	151.6	116.0	45.76	10530
160	160.2	126.0	50.46	12090
170	168.3	136.0	55.20	13730
180	175.9	145.8	59.96	15450
190	182.9	155.5	64.74	17250
200	189.4	165.1	69.52	19110
210	195.4	174.4	74.29	21030
220	201.0	183.7	79.05	23020
230	206.0	192.7	83.80	25050
240	210.5	201.6	88.52	27130
250	214.5	210.3	93.22	29260
260	218.2	218.7	97.88	31420
270	221.6	227.0	102.5	33620
280	224.7	235.2	107.1	35850
290	227.6	243.1	111.7	38110
298.15	229.9	249.4	115.3	39980
300	230.4	250.9	116.2	40400
310	233.1	258.5	120.6	42720
320	235.8	265.9	125.1	45070
330	238.6	273.2	129.4	47440
340	241.5	280.4	133.8	49840

3.2.3. Твердый раствор $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Синтезированные образцы твердого раствора оксидов гольмия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в кубической ячейке флюорита с параметром, $a = 5.213(4)$ Å (рис. 53). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [54]. Посторонние фазы отсутствуют, также как и примеси, рис. 54. На микрофотографии частиц твердого раствора видно (рис. 55), что их размеры ≥ 100 нм, т.е. полученное вещество не является наноразмерным. Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ приведены в Приложении II, Табл. 9. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 11.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, полученная методом ДСК при 330-1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 213.8963 + 0.099751 \cdot T - 1091015 \cdot T^2, R^2 = 0.99967$$

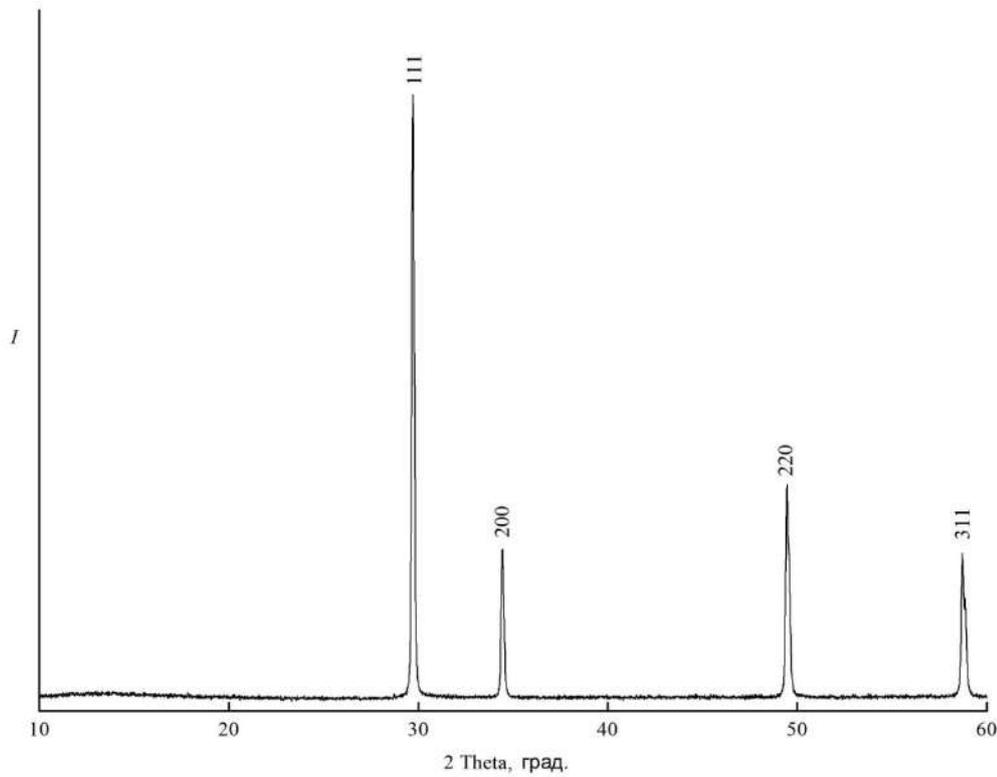


Рис. 53. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

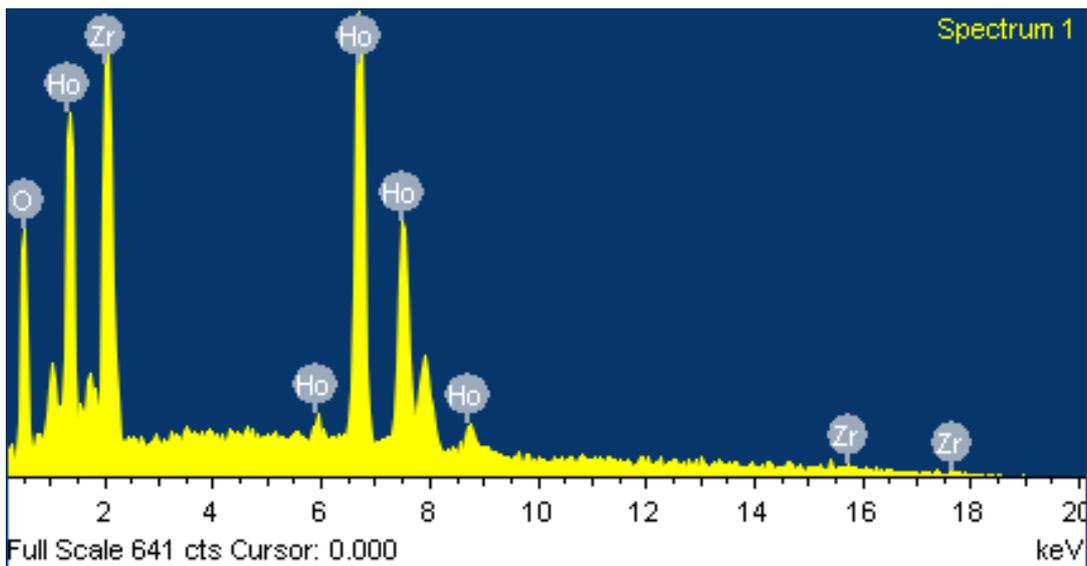


Рис. 54. РЭС твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

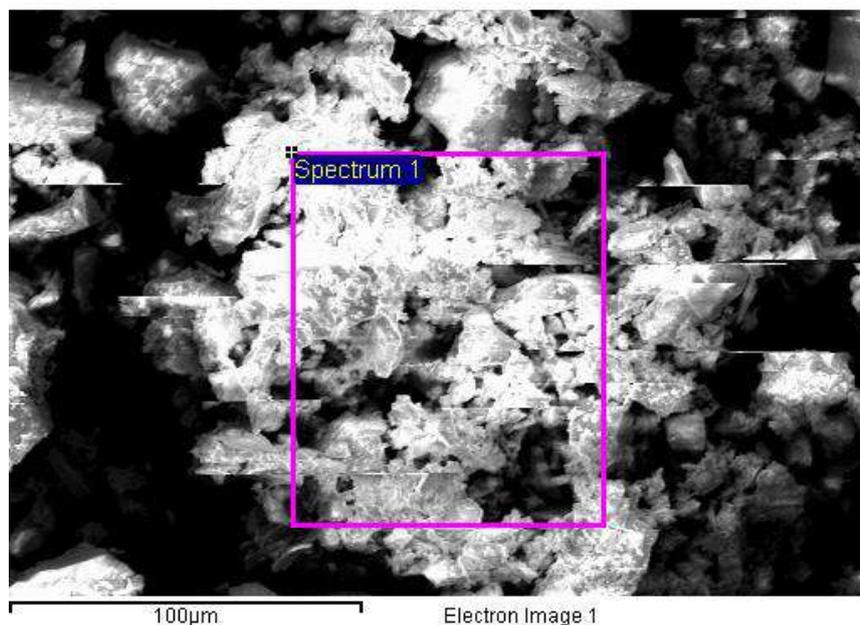


Рис. 55. СЭМ твердого раствора $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Таблица 11. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-330 К) для $\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит).

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	3.411	0.8664	0.2186	6.478
15	5.201	2.375	0.6720	25.54
20	8.101	4.276	1.329	58.94
25	11.82	6.485	2.134	108.8
30	16.26	9.018	3.065	178.6
35	21.55	11.91	4.118	272.8
40	27.37	15.17	5.292	395.0
45	33.41	18.74	6.585	546.9
50	39.48	22.57	7.990	729.1
60	51.60	30.84	11.10	1185
70	63.62	39.70	14.55	1761
80	75.47	48.97	18.27	2456
90	87.07	58.53	22.21	3269
100	98.37	68.30	26.33	4197
110	109.3	78.19	30.59	5236
120	119.9	88.16	34.97	6382
130	130.0	98.16	39.45	7632
140	139.7	108.1	44.00	8981

150	148.8	118.1	48.61	10420
160	157.3	128.0	53.26	11950
170	165.4	137.8	57.94	13570
180	172.9	147.4	62.65	15260
190	179.8	157.0	67.36	17020
200	186.2	166.3	72.07	18850
210	192.1	175.6	76.78	20750
220	197.4	184.6	81.48	22690
230	202.1	193.5	86.16	24690
240	206.4	202.2	90.82	26740
250	210.3	210.7	95.44	28820
260	213.8	219.0	100.0	30940
270	217.0	227.2	104.6	33090
280	219.9	235.1	109.1	35280
290	222.6	242.9	113.6	37490
298.15	224.7	249.1	117.2	39320
300	225.1	250.5	118.0	39730
310	227.5	257.9	122.4	42000
320	229.9	265.2	126.8	44280
330	232.2	272.3	131.1	46590

3.2.4. Твердый раствор $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Синтезированные образцы твердого раствора оксидов эрбия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1500 К кристаллизуются в кубической ячейке флюорита с параметром, $a = 5.190(4)$ Å (рис. 56). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [55]. Посторонние фазы отсутствуют, также как и примеси (рис. 57). На микрофотографии частиц твердого раствора видно (рис. 58), что их размеры ≥ 100 нм, т.е. полученное вещество не является наноразмерным.

Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ приведены в Приложении II, Табл. 10.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, полученная методом ДСК при 340-1210 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 256.570 + 0.017782 \cdot T - 4356422 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99786$$

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 12.

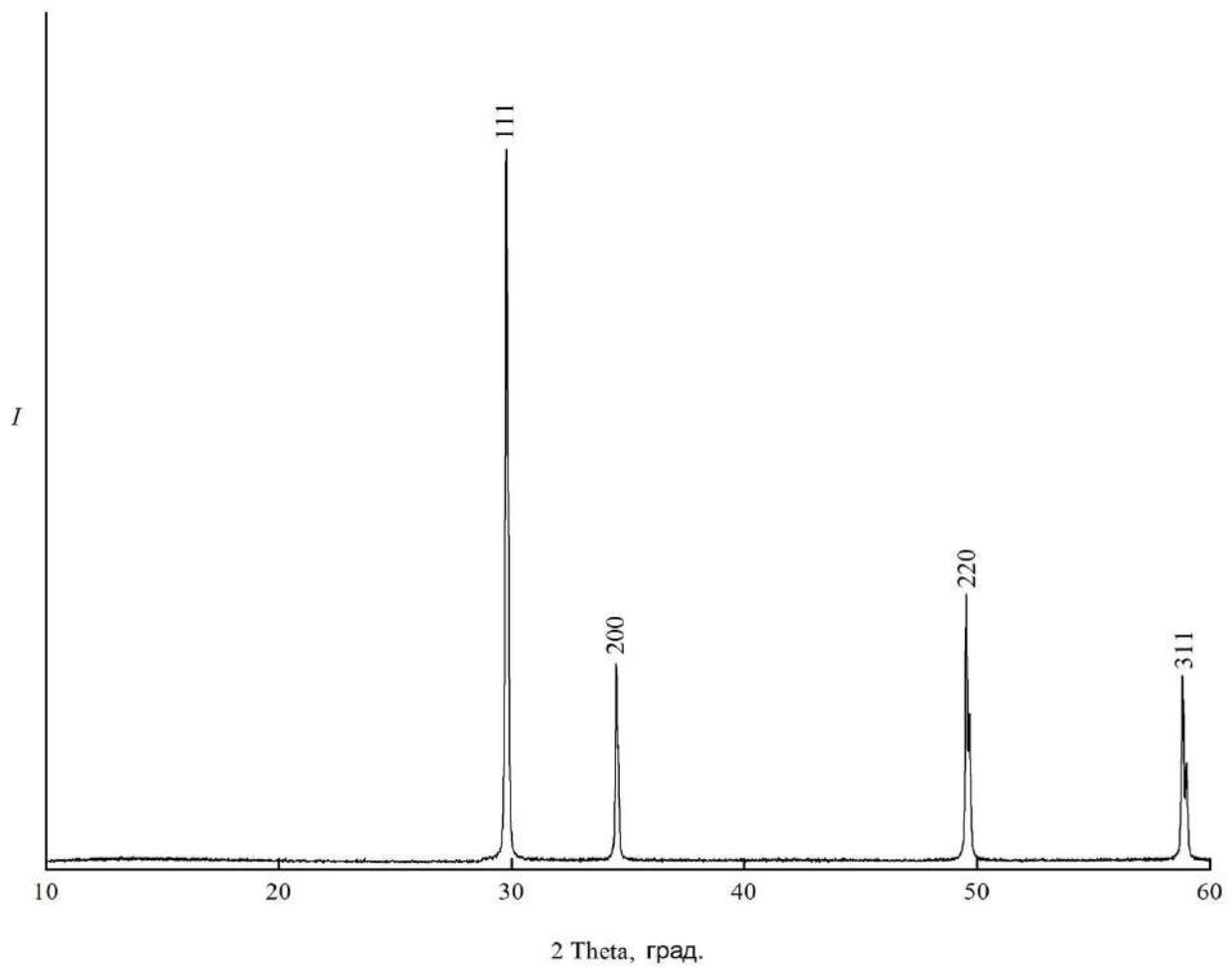


Рис. 56. Дифрактограмма твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

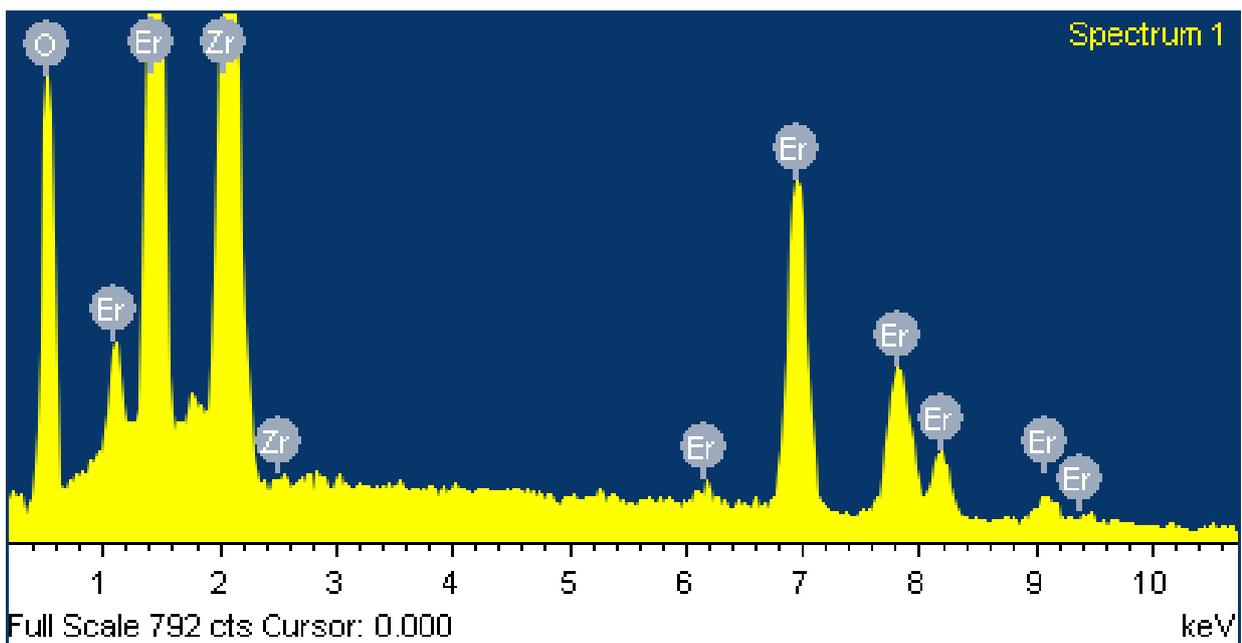


Рис. 57. РЭС твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

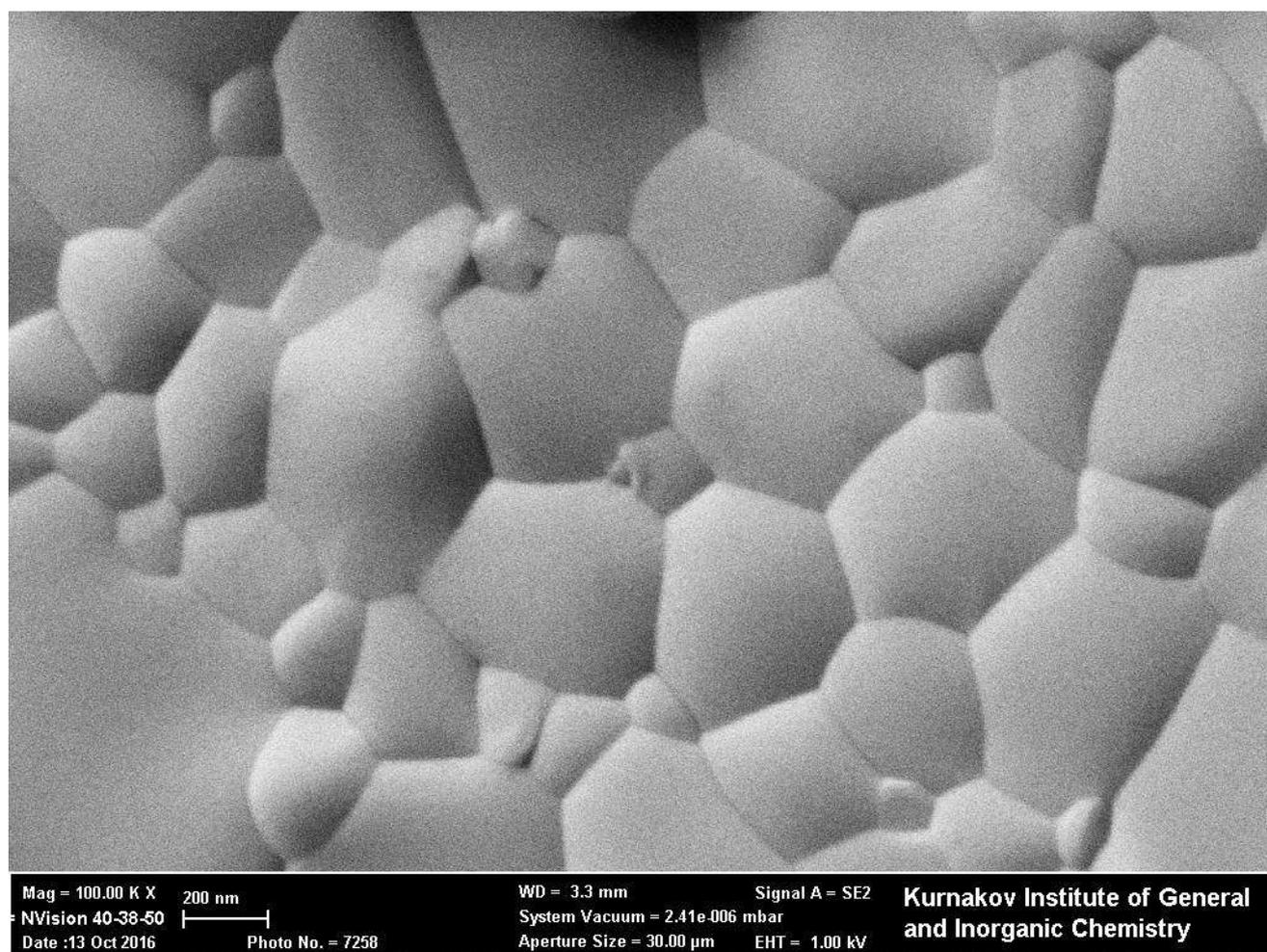


Рис. 58. Микроструктура $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Таблица 12. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (6-340 К) для $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (флюорит).

T, K	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
6	0.804	0.268	0.067	1.212
8	1.910	0.365	0.159	3.811
10	3.723	1.252	0.313	9.388
15	8.395	3.638	0.998	39.60
20	13.25	6.714	2.032	93.64
25	18.23	10.20	3.312	172.3
30	23.31	13.98	4.771	276.1
35	28.44	17.95	6.368	405.5
40	33.57	22.09	8.073	560.5
45	38.66	26.33	9.865	741.1
50	43.68	30.67	11.73	947.0
60	53.57	39.51	15.62	1433
70	63.33	48.50	19.67	2018

80	73.05	57.59	23.84	2700
90	82.80	66.76	28.10	3479
100	92.52	75.99	32.43	4356
110	102.2	85.26	36.81	5329
120	111.6	94.55	41.23	6398
130	120.8	103.9	45.69	7561
140	129.8	113.1	50.18	8814
150	138.3	122.4	54.69	10160
160	146.4	131.6	59.20	11580
170	154.0	140.7	63.73	13080
180	161.0	149.7	68.26	14660
190	167.4	158.6	72.78	16300
200	173.1	167.3	77.28	18000
210	178.3	175.9	81.78	19760
220	183.4	184.3	86.24	21570
230	188.6	192.6	90.69	23430
240	193.9	200.7	95.10	25340
250	198.5	208.7	99.49	27300
260	202.5	216.6	103.8	29310
270	206.1	224.3	108.2	31350
280	209.2	231.8	112.4	33430
290	212.0	239.2	116.7	35540
298.15	214.1	245.1	120.1	37270
300	214.6	246.5	120.9	37670
310	217.1	253.5	125.1	39830
320	219.7	260.5	129.2	42010
330	222.4	267.3	133.3	44220
340	225.3	273.9	137.3	46460

3.2.5. Твердый раствор $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

Синтезированные образцы твердого раствора оксидов тулия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в кубической ячейке флюорита с параметром, $a = 5,178(4) \text{ \AA}$ (рис. 60). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [76]. Посторонние фазы отсутствуют, также как и примеси (рис. 61). На микрофотографии частиц твердого раствора видно (рис. 62), что их размеры ≥ 100 нм, т.е. полученное вещество не является наноразмерным.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора, полученная методом ДСК при 340-1210 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 223.9991 + 0.104546 \cdot T - 2578333 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99972$$

Для образца твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ проведены измерения зависимости параметра флюоритной решетки от температуры и показан их линейный характер (рис. 63).

Высокотемпературными дифракционными исследованиями твердого раствора определена температурная зависимость параметра кристаллической решетки a кубической ячейки $Fm\bar{3}m$ твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ в области температур 298-1173 К (табл. 14, рис. 59). Такую зависимость общепринято аппроксимировать уравнением вида:

$$a, \text{ нм} = (0.51728 \pm 0.00005) + (4.95 \pm 0.14) \cdot 10^{-6} \cdot T + (5.19 \pm 0.94) \cdot 10^{-10} T^2 \quad (1)$$

Параметр кристаллической ячейки a ,

коэффициент линейного термического расширения, рассчитанный по уравнению

$$\alpha_i, \text{ K}^{-1} = (1/a_T) \cdot (da_T/dT) \quad (2),$$

и относительное линейное термическое расширение

$$TE, \% = 100\% \cdot (a_T - a_{298}) / a_{298} \quad (3)$$

приведены в табл. 13. в зависимости от температуры и удовлетворительно описываются уравнениями:

$$\alpha_i, \text{ K}^{-1} = (9.273 \pm 0.0137) + (3.61 \pm 0.04) \cdot 10^{-3} T - (8.69 \pm 2.76) \cdot 10^{-8} T^2 \quad (4)$$

$$TE, \% = -(0.2935 \pm 0.0102) + (9.596 \pm 0.305) \cdot 10^{-5} T + (9.306 \pm 2.05) \cdot 10^{-8} T^2 \quad (5)$$

Результаты адиабатических измерений низкотемпературной теплоемкости твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ приведены в Приложении II, Табл. 11. Сглаживание низкотемпературной теплоемкости проводили уравнением

$$C_p = \sum_0^5 A_j U^j, \text{ где } U = \ln(T/400),$$

коэффициенты которого приведены в табл. 14.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 15.

Табл. 13. Параметр кристаллической решетки a , коэффициент линейного термического расширения α_i и относительное линейное термическое расширение TE в зависимости от температуры.

T, K	$a, \text{нм}$	$\alpha_i \cdot 10^{-6}, \text{K}^{-1}$	$TE, \%$
298	0.5186	10.340	0.00
573	0.5203	11.319	0.29
773	0.5214	12.008	0.50
973	0.5226	12.704	0.73
1173	0.5238	13.390	0.96

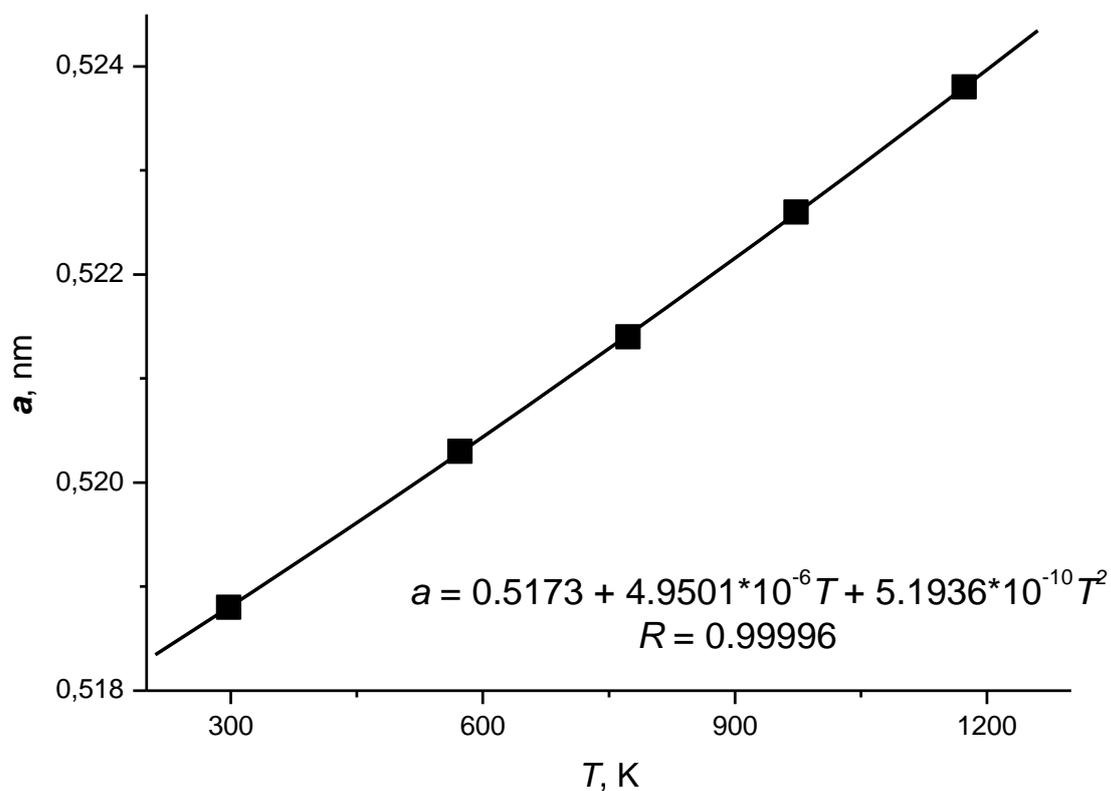


Рис. 59. Зависимость параметра a кристаллической решетки твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ от температуры.

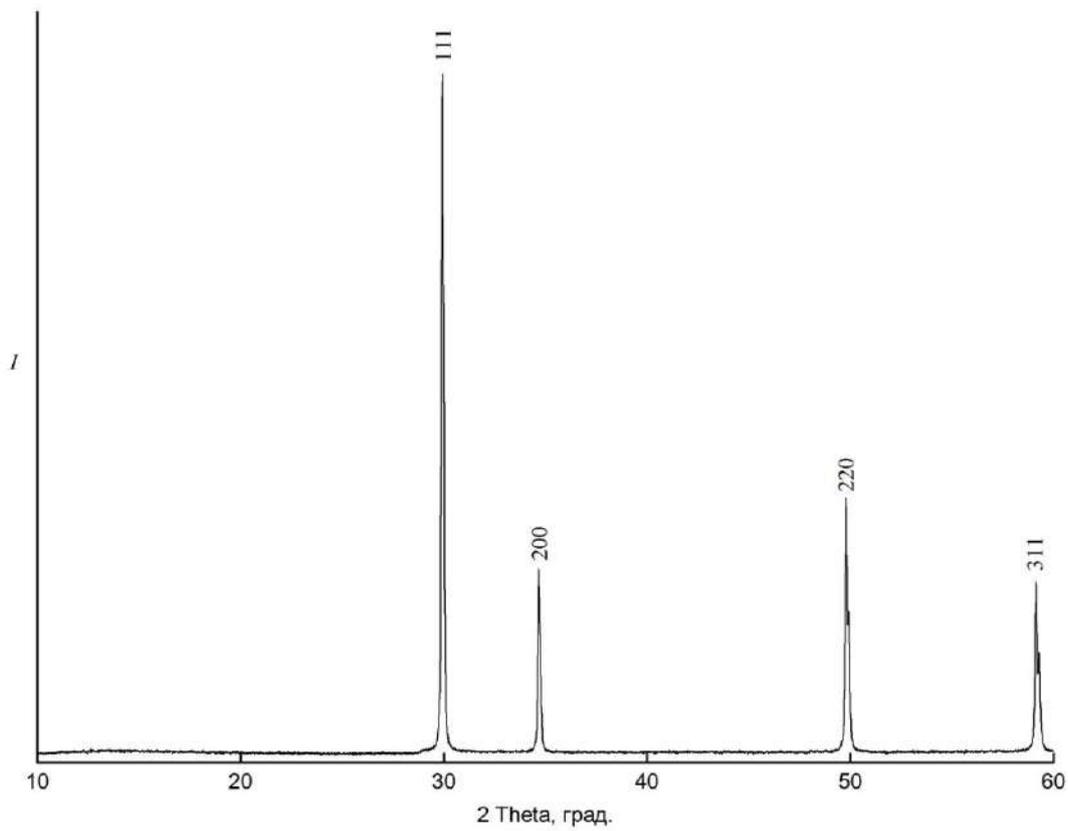


Рис. 60. Дифрактограмма твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

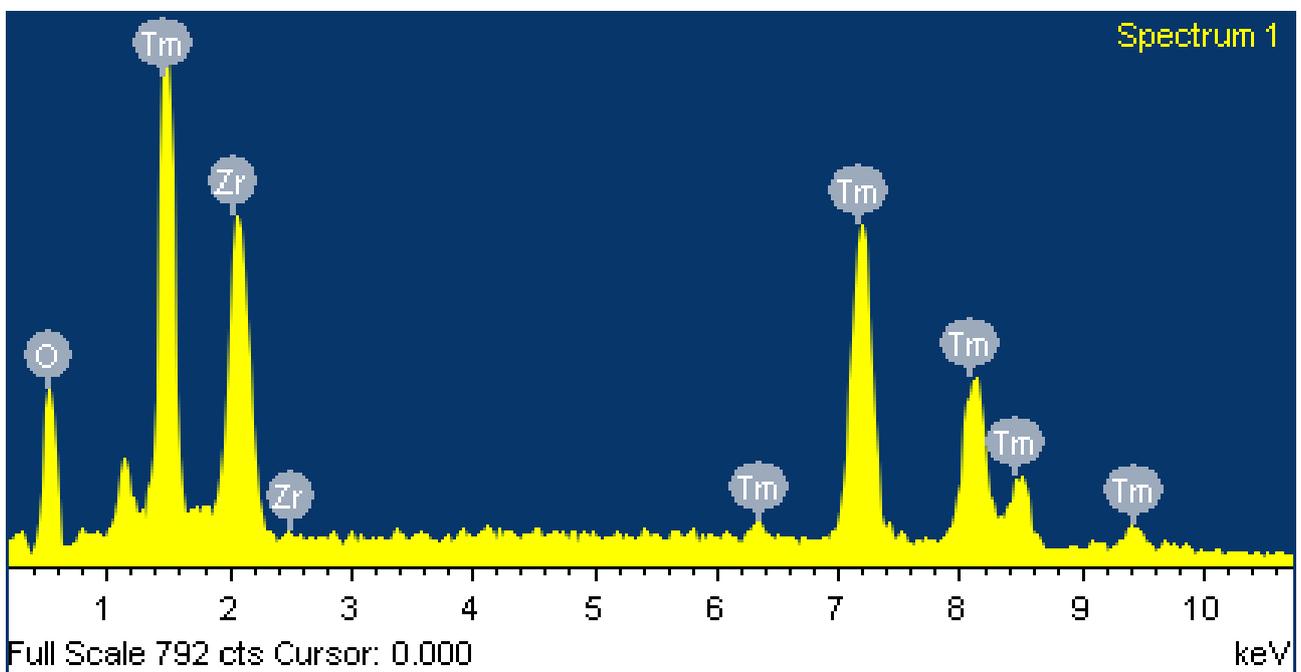


Рис. 61. РЭС твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

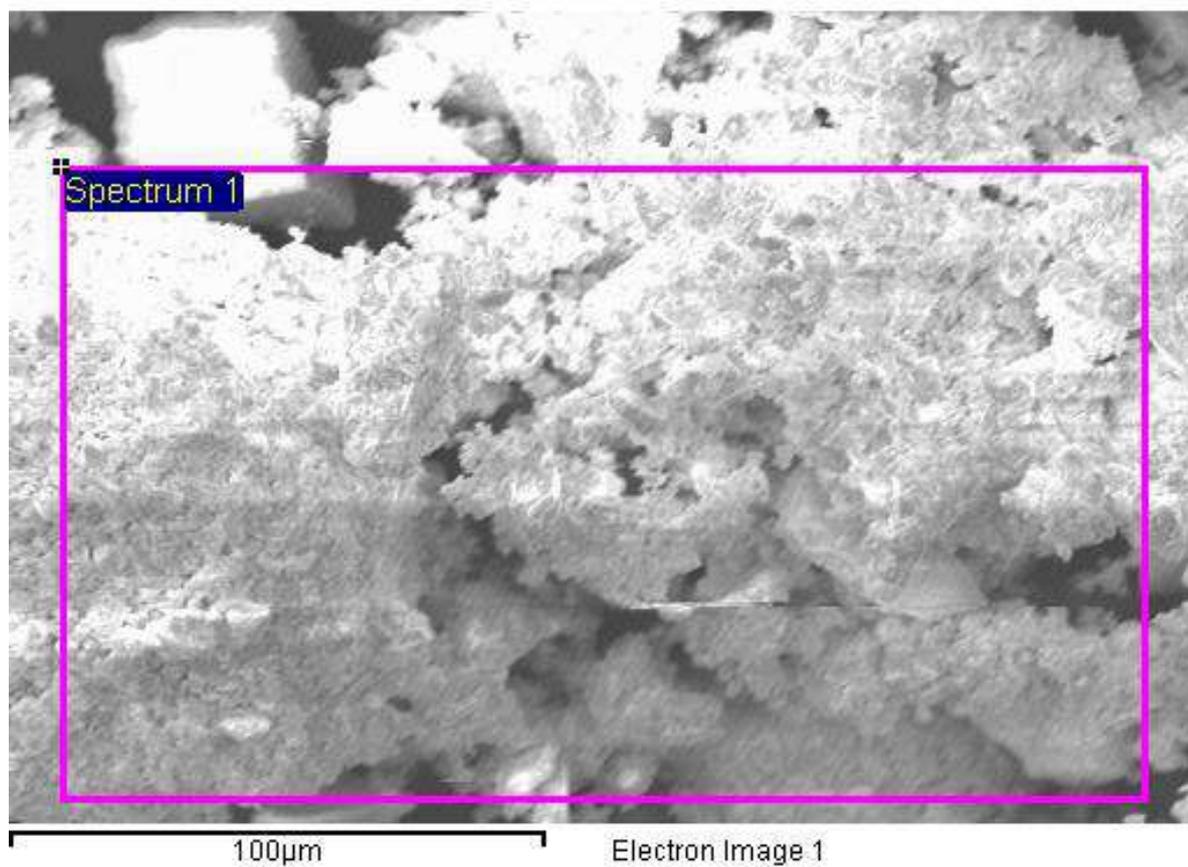


Рис. 62. СЭМ твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

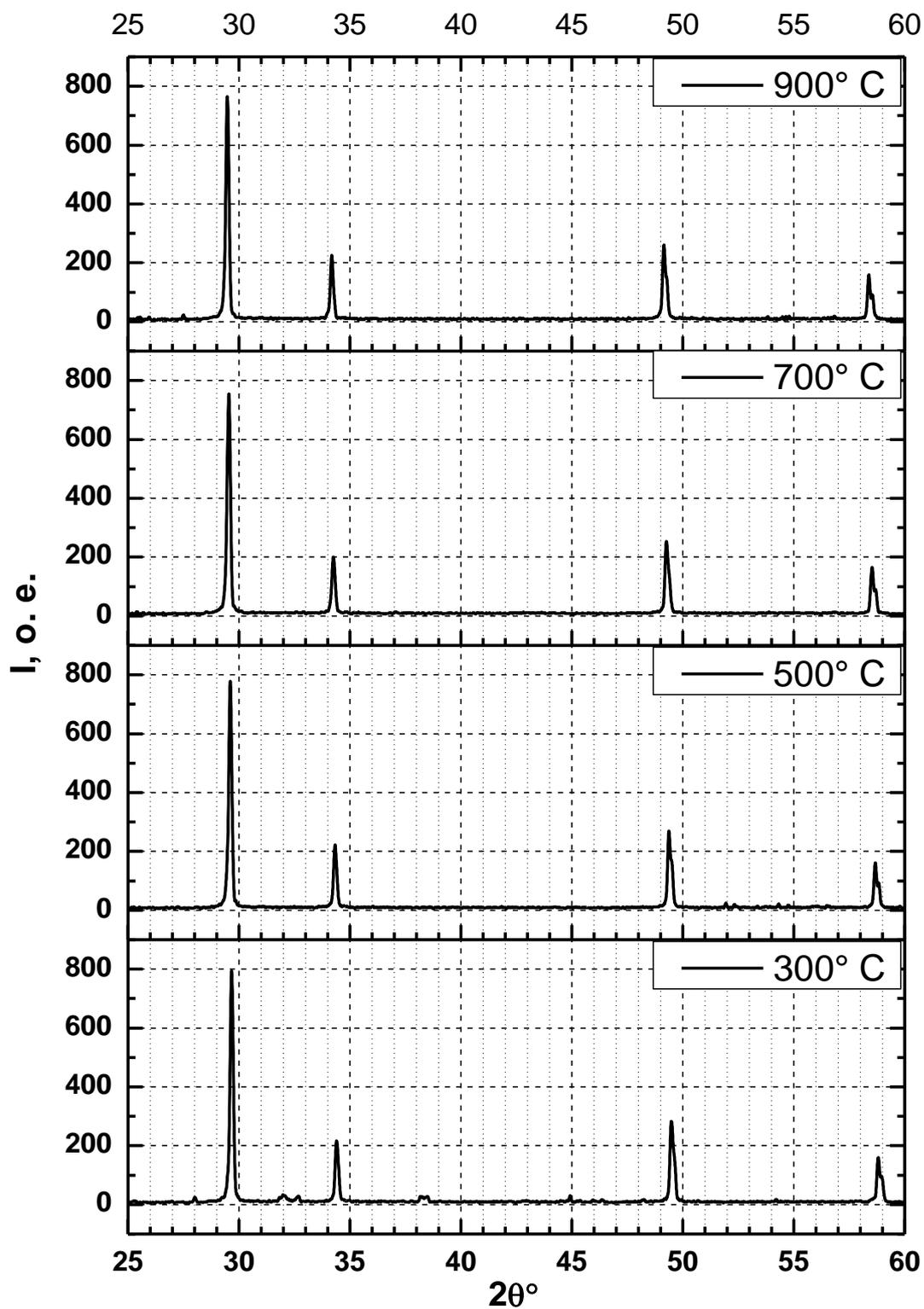


Рис. 63. Дифрактограмма твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ в зависимости от температуры.

Табл. 14. Коэффициенты уравнения $C_p = \sum_0^5 A_j U^j$, где $U = \ln(T/400)$ для сглаживания экспериментальной теплоемкости $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$.

j	A_j , Дж/ (моль·К)
0	0.2428994×10^3
1	0.1637118×10^2
2	-0.145417936×10^3
3	-0.790895974×10^2
4	-0.15905399×10^2
5	-0.11353654×10^1

Таблица 15. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$ (флюорит).

T , К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	3.844	2.131	0.6251	15.06
15	5.897	4.051	1.446	39.09
20	8.702	6.115	2.351	75.29
25	12.19	8.419	3.330	127.2
30	16.29	11.00	4.389	198.2
35	20.92	13.85	5.533	291.0
40	26.03	16.97	6.765	408.2
45	31.53	20.35	8.084	551.9
50	37.36	23.97	9.490	724.0
60	49.70	31.86	12.55	1159
70	62.50	40.48	15.92	1720
80	75.19	49.66	19.56	2408
90	87.30	59.22	23.43	3221
100	98.78	69.02	27.50	4152
110	109.7	78.95	31.72	5195
120	120.0	88.94	36.07	6344
130	129.8	98.93	40.53	7593
140	139.0	108.9	45.05	8937
150	147.8	118.8	49.64	10370
160	156.1	128.6	54.27	11890
170	163.9	138.3	58.92	13490
180	171.2	147.9	63.60	15170
190	178.2	157.3	68.28	16910
200	184.6	166.6	72.97	18730
210	190.6	175.8	77.65	20610
220	196.2	184.8	82.31	22540
230	201.4	193.6	86.96	24530

240	206.2	202.3	91.58	26570
250	210.6	210.8	96.18	28650
260	214.6	219.1	100.8	30780
270	218.3	227.3	105.3	32940
280	221.7	235.3	109.8	35140
290	224.9	243.1	114.3	37380
298.15	227.2	249.4	117.9	39220
300	227.7	250.8	118.7	39640
310	230.4	258.3	123.1	41930
320	232.8	265.7	127.4	44250
330	235.1	272.9	131.7	46590
340	237.2	279.9	136.0	48950

3.3.1. Состав $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Синтезированные образцы оксидов иттербия и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в виде двухфазной смеси диоксида циркония и соединения вида $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ с параметром, $a = b = 9.650(5)$, $c = 8.948(5)$ (рис. 64). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [89].

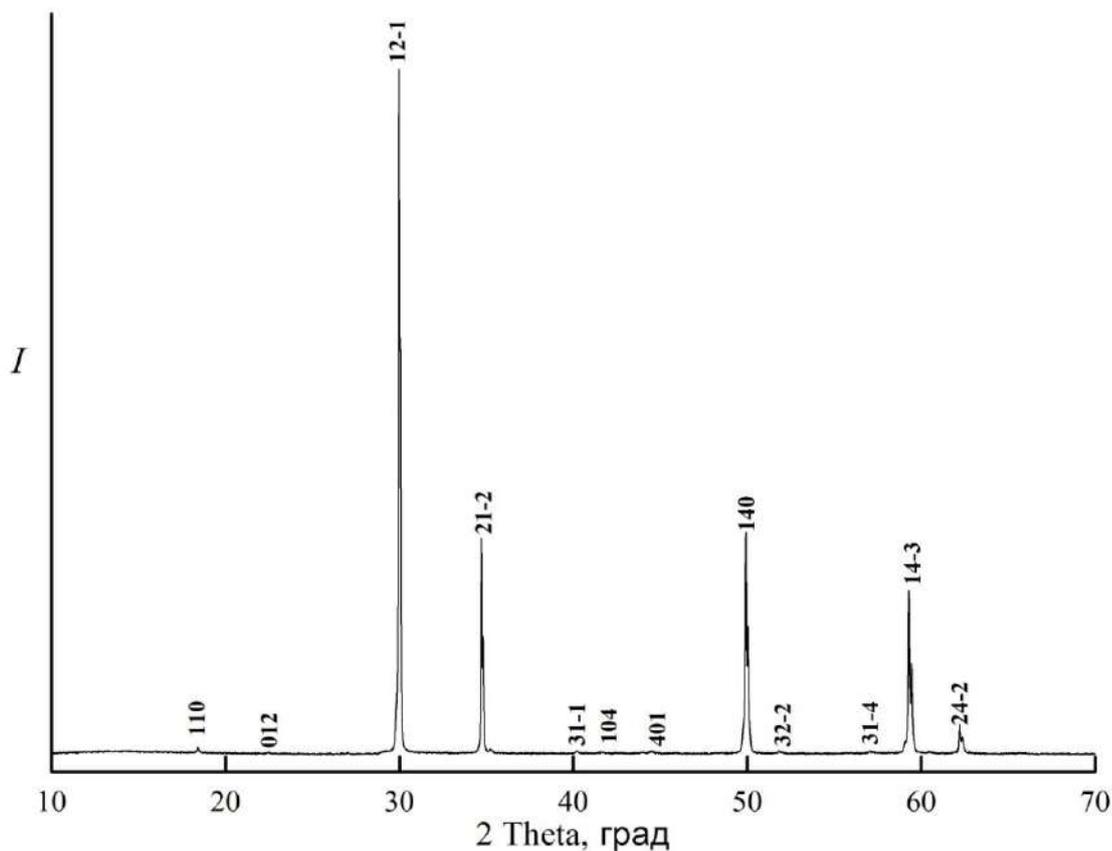


Рис. 64. Дифрактограмма состава $\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

3.3.2. Состав $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

Синтезированные образцы оксидов лутеция и циркония состава 1:2 при температуре отжига 1773 К кристаллизуются в виде двухфазной смеси диоксида циркония и соединения вида $\text{Lu}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ с параметром $a = b = 9.642(5)$, $c = 8.943(4)$ (рис. 65). Параметры ячейки удовлетворительно совпадают с данными [90].

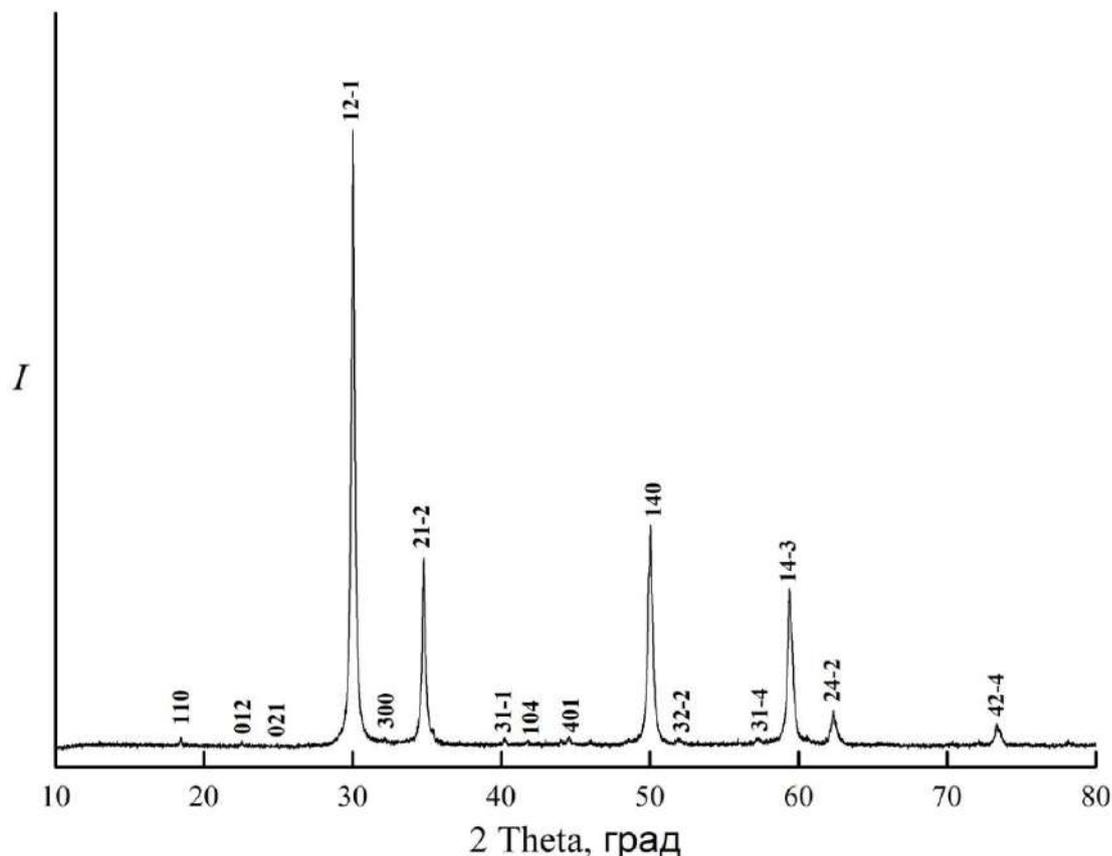


Рис. 65. Дифрактограмма состава $\text{Lu}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$.

3.4. Взаимные твердые растворы $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$.

При формировании керамических слоев на поверхности других материалов, в частности теплозащитных покрытий, важно соблюдать соответствие коэффициентов теплового расширения (КТР), а в случае низкотемпературных материалов – соответствие параметров кристаллических решеток. Таких соответствий можно добиться использованием взаимных твердых растворов с возможностью плавного изменения нужного параметра за

счет подбора компонентов твердого раствора и их концентраций.

С целью определения термодинамических свойств и прогнозирования их в зависимости от состава были синтезированы твердые растворы состава $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 : \text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 = 1:1$, где $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$. И проведены идентификация образцов и измерения теплоемкости.

3.4.1. Твердый раствор $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$.

Твердый раствор $\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$ был синтезирован обратным осаждением и отжигом прекурсора при 1773 К. Полученный образец имел структуру пирохлора с параметром решетки, $a = 10.727(5) \text{ \AA}$ (рис. 66), что соответствует полусумме параметров решеток цирконатов лантана и неодима.

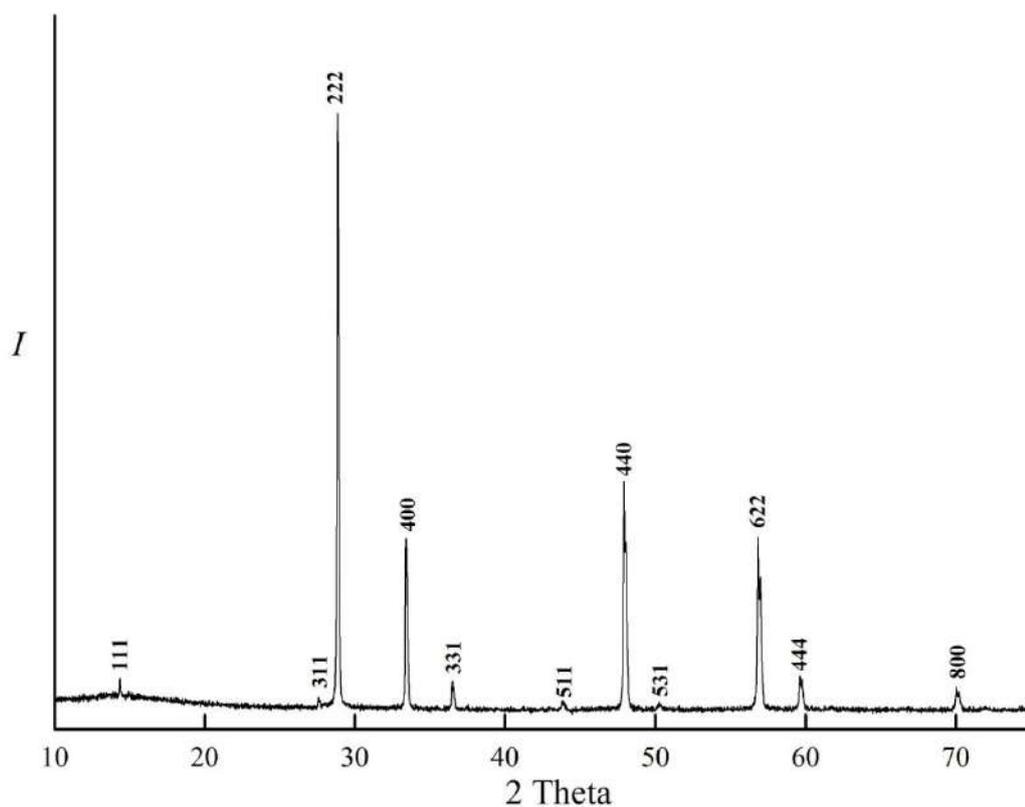


Рис. 66. Дифрактограмма цирконата лантана-неодима со структурой пирохлора, $a = 10.727(5) \text{ \AA}$.

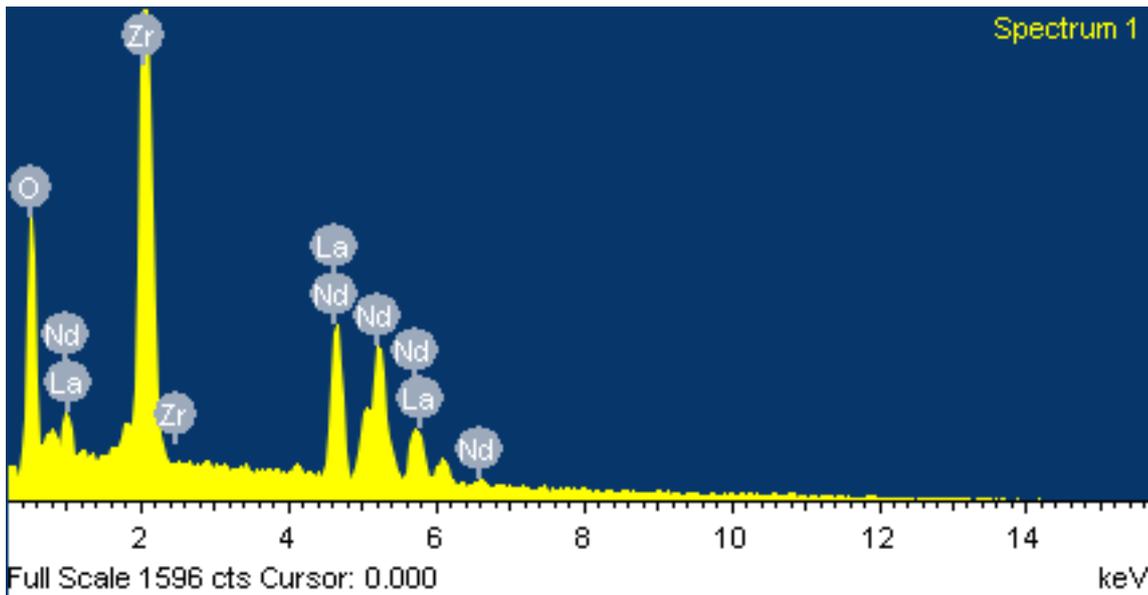


Рис. 67. РЭС образца цирконата лантана-неодима.

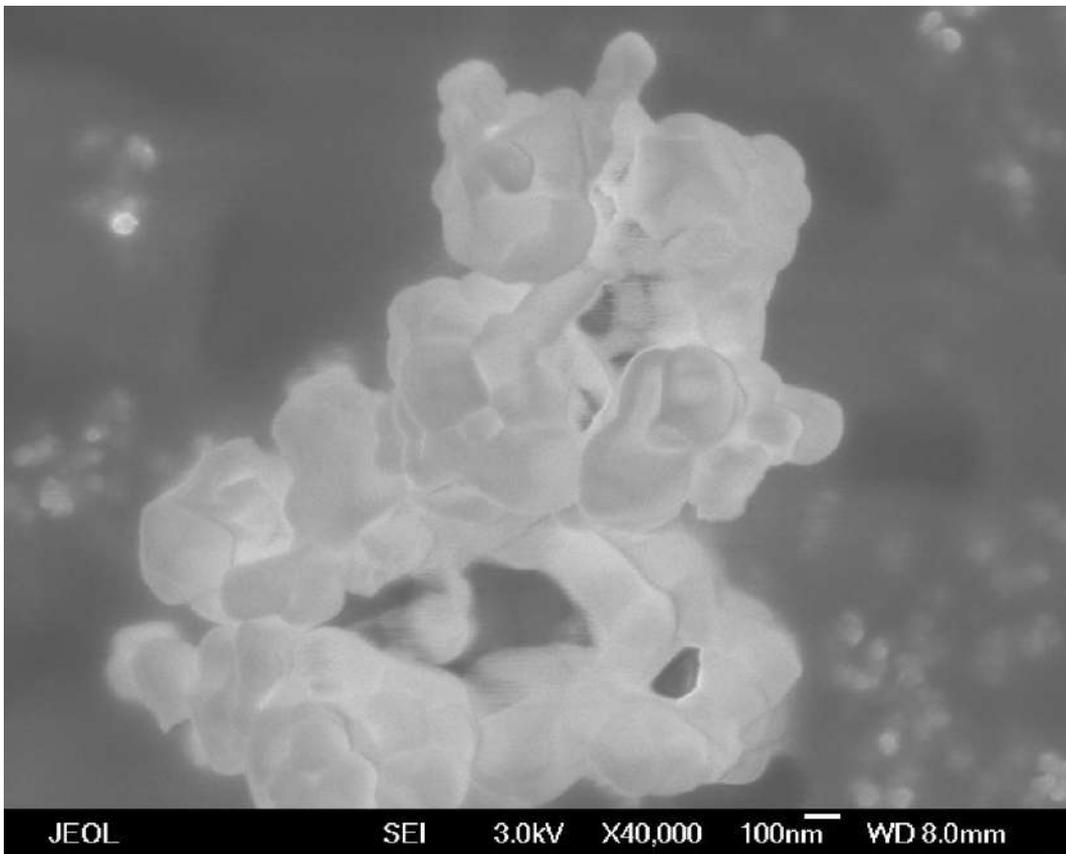


Рис. 68. СЭМ образца цирконата лантана-неодима.

Дифрактограмма образца цирконата лантана-неодима показала отсутствие посторонних фаз, а РЭС (рис. 67) – отсутствие посторонних примесей. Кристаллиты образца имеют размеры ≥ 100 нм и не являются наноразмерными

(рис. 68).

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора, полученная методом ДСК при 340-1400 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 248.8165 + 0.0376195 \cdot T - 2708357 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99971$$

3.4.2. Твердый раствор $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$.

Твердый раствор $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$ был синтезирован обратным осаждением и отжигом прекурсора при 1773 К. Полученный образец имел структуру пирохлора с параметром решетки $a = 10.696(4) \text{ \AA}$ (рис. 69), что соответствует полусумме параметров решеток цирконатов лантана и самария.

Дифрактограмма образца цирконата лантана-самария показала отсутствие посторонних фаз, а РЭС (рис. 70) – отсутствие посторонних примесей. Кристаллиты образца имеют размеры ≥ 100 нм и не являются наноразмерными (рис. 71).

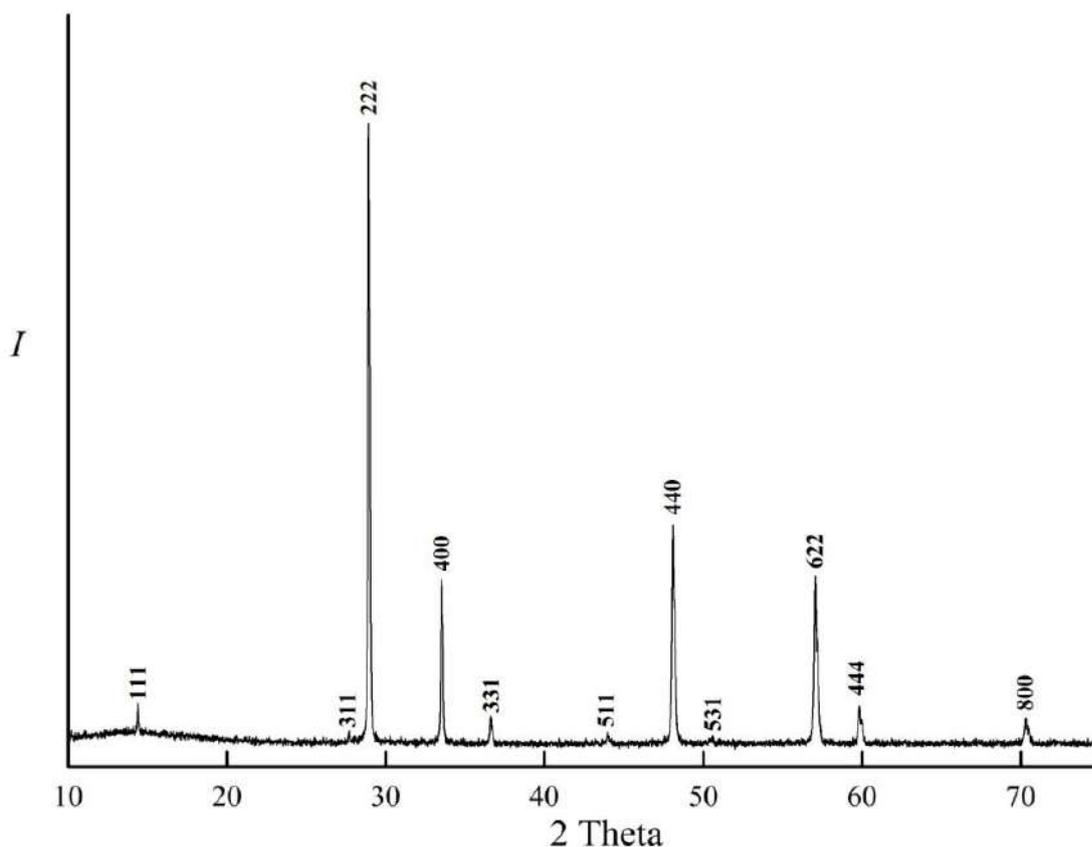


Рис. 69. Дифрактограмма образца цирконата лантана-самария со структурой пирохлора параметр решетки, $a = 10.696(4) \text{ \AA}$.

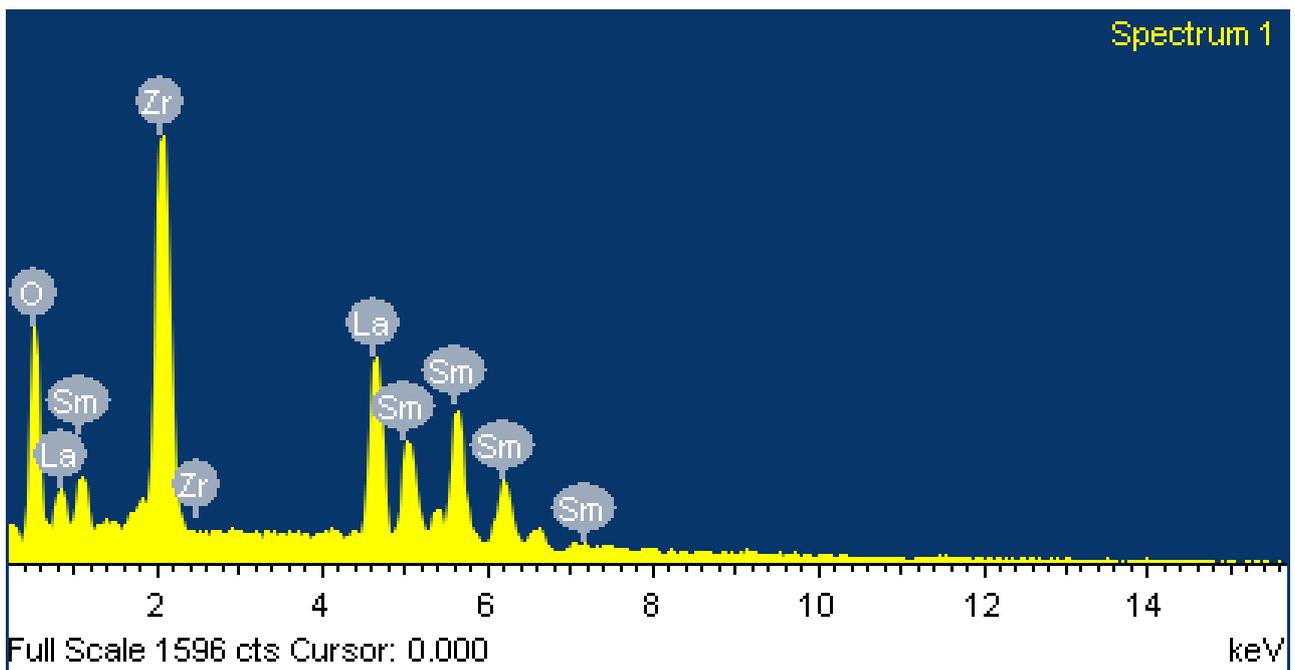


Рис. 70. РЭС образца цирконата лантана-самария.

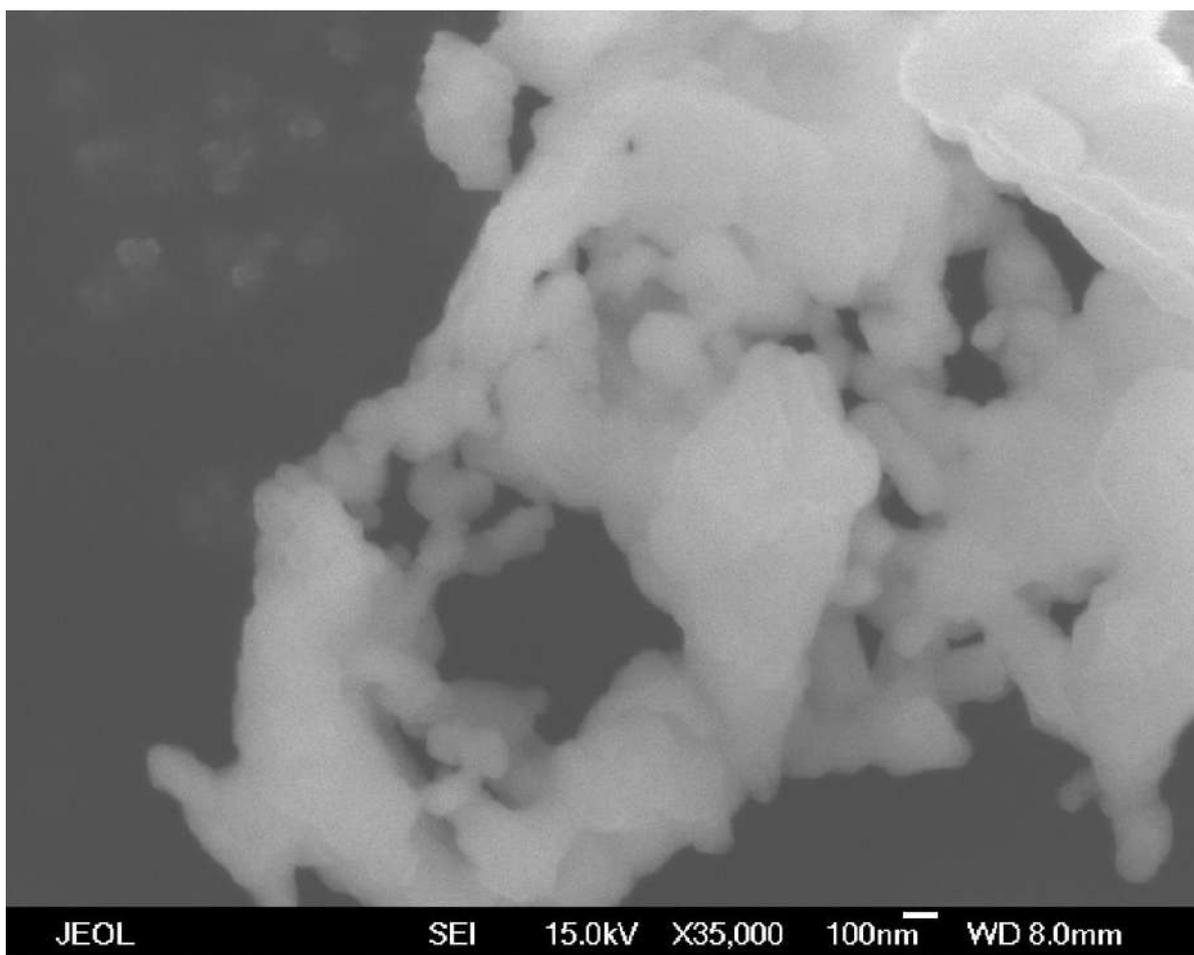


Рис. 71. СЭМ образца цирконата лантана-самария.

Результаты адиабатического измерения теплоемкости при 5-340 К приведены в Приложении II, Табл. 12. Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 16.

Высокотемпературная теплоемкость твердого раствора, полученная методом ДСК при 340-1390 К, описывается уравнением вида:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 275.1609 + 0.012485 \cdot T - 4799732 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99980$$

Таблица 16. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$.

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.5307	0.2423	0.07519	1.671
15	2.378	0.7505	0.2007	8.246
20	5.749	1.863	0.4638	27.99
25	10.35	3.620	0.9089	67.78
30	15.88	5.984	1.550	133.0
35	22.04	8.888	2.385	227.6
40	28.55	12.25	3.404	354.0
45	35.11	16.00	4.592	513.2
50	41.57	20.03	5.932	704.9
60	54.21	28.73	8.997	1184
70	66.43	38.01	12.47	1788
80	78.23	47.66	16.27	2511
90	89.59	57.53	20.30	3351
100	100.5	67.54	24.52	4302
110	111.1	77.62	28.89	5360
120	121.2	87.72	33.37	6522
130	130.8	97.80	37.94	7782
140	139.9	107.8	42.58	9136
150	148.4	117.8	47.26	10580
160	156.3	127.6	51.97	12100
170	163.6	137.3	56.71	13700
180	170.4	146.8	61.45	15370
190	176.7	156.2	66.19	17110
200	182.5	165.4	70.93	18900
210	188.0	174.5	75.64	20760
220	193.1	183.3	80.34	22660
230	197.9	192.0	85.01	24620
240	202.5	200.6	89.64	26620
250	206.7	208.9	94.25	28670

260	210.8	217.1	98.82	30750
270	214.6	225.1	103.3	32880
280	218.3	233.0	107.8	35050
290	221.8	240.7	112.3	37250
298.15	224.6	246.9	115.9	39070
300	225.2	248.3	116.7	39480
310	228.5	255.7	121.1	41750
320	231.8	263.0	125.4	44050
330	234.9	270.2	129.7	46390
340	238.1	277.3	133.9	48750

3.4.3. Твердый раствор $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$.

Твердый раствор $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора был синтезирован обратным осаждением и отжигом прекурсора при 1773 К. Дифрактограмма показана на рис. 72 и не содержит посторонних пиков, параметр решетки, $a = 10.665(5)$ Å соответствует полусумме параметров цирконатов лантана и гадолиния, т.е. подчиняется закону Вегарда. На спектрах РЭС отсутствуют пики посторонних примесей (рис. 73). Образец не является наноразмерным (рис. 74).

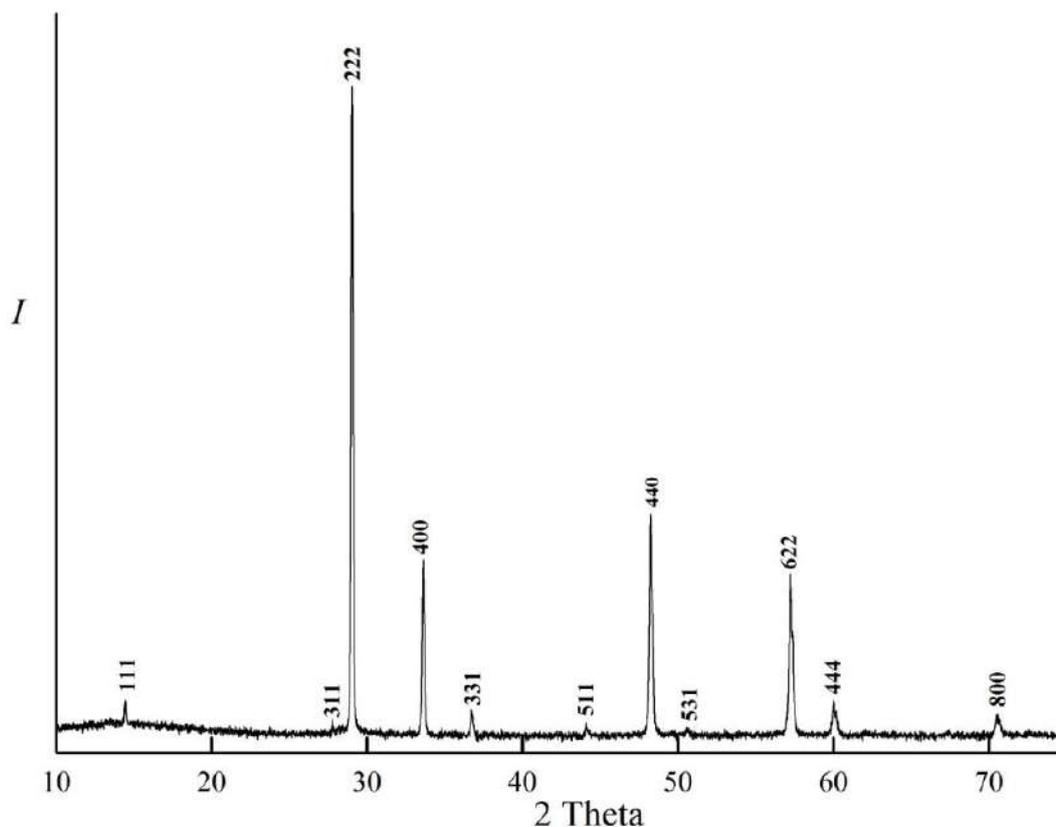


Рис. 72. Дифрактограмма образца цирконата лантана-гадолиния со структурой пирохлора, параметр решетки, $a = 10.665(5)$ Å.

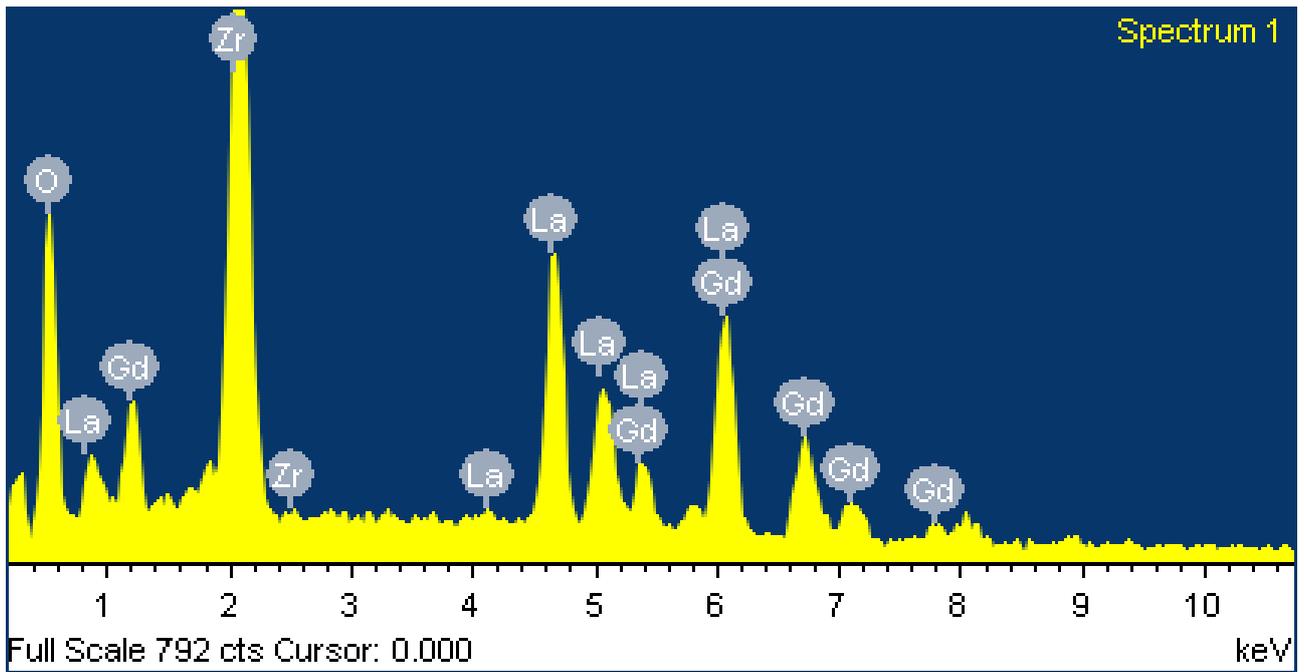


Рис. 73. РЭС образца цирконата лантана-гадолиния.

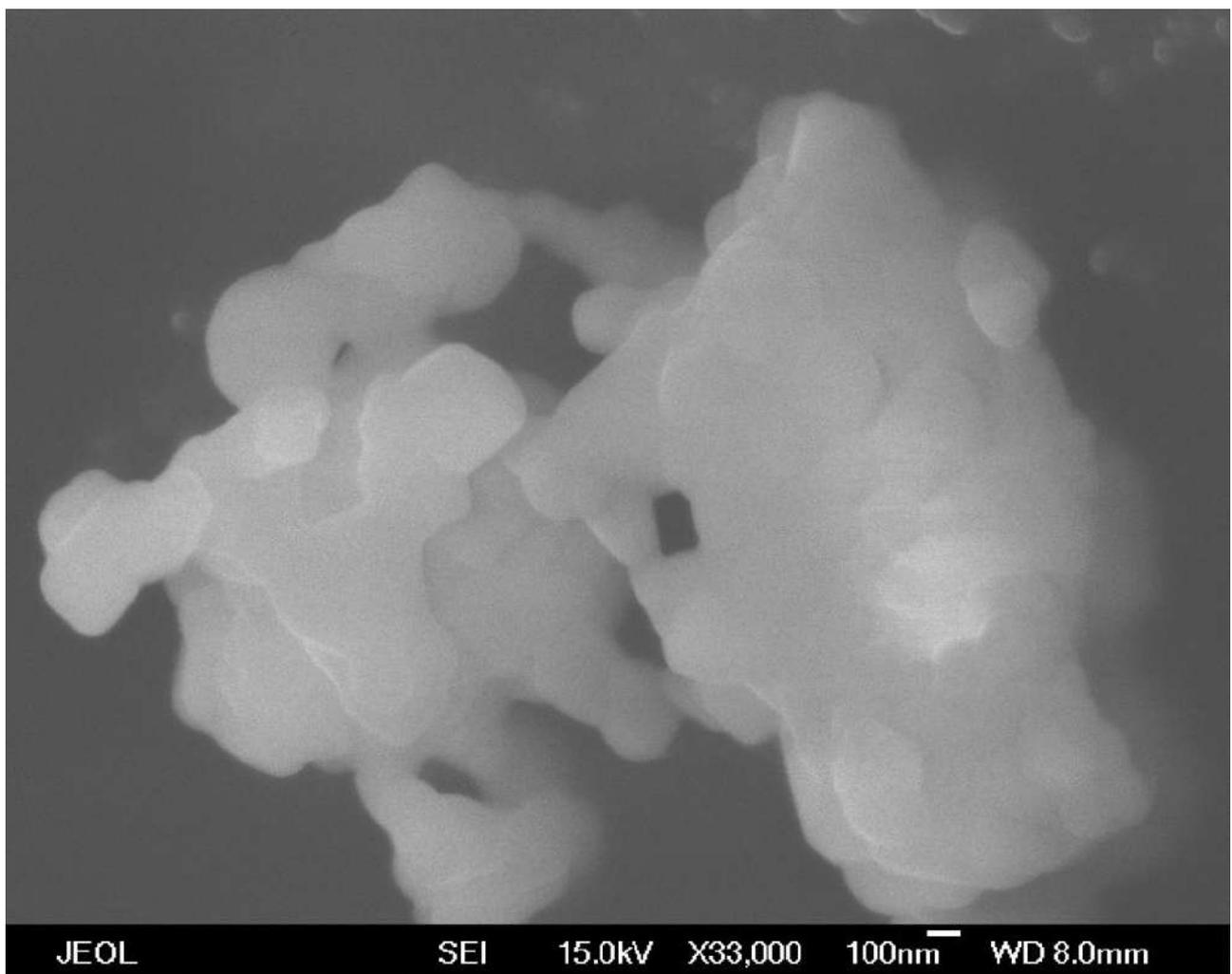


Рис. 74. СЭМ образца цирконата лантана-гадолиния.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 17. Экспериментальные данные по измерению адиабатической теплоемкости приведены в Приложении II, Табл. 13, а высокотемпературная теплоемкость $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$, полученная методом ДСК, описывается уравнением:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 263.07289 + 0.023591 \cdot T - 4313575 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99981$$

Таблица 17. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340 К) для $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$.

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	1.668	0.5598	0.1400	4.198
15	3.353	1.513	0.4307	16.24
20	6.188	2.841	0.8582	39.65
25	9.993	4.614	1.424	79.73
30	14.59	6.832	2.135	140.9
35	19.81	9.466	2.989	226.7
40	25.46	12.48	3.983	339.7
45	31.38	15.82	5.110	481.8
50	37.38	19.43	6.359	653.7
60	49.27	27.30	9.184	1087
70	60.97	35.78	12.37	1639
80	72.47	44.67	15.85	2306
90	83.73	53.86	19.56	3087
100	94.73	63.26	23.46	3980
110	105.4	72.79	27.51	4980
120	115.6	82.40	31.68	6086
130	125.4	92.05	35.95	7292
140	134.7	101.7	40.31	8593
150	143.5	111.3	44.72	9985
160	151.6	120.8	49.18	11460
170	159.1	130.2	53.67	13010
180	166.0	139.5	58.18	14640
190	172.5	148.7	62.70	16330
200	178.5	157.7	67.22	18090
210	184.1	166.5	71.74	19900
220	189.4	175.2	76.25	21770
230	194.4	183.7	80.74	23690
240	199.1	192.1	85.20	25660
250	203.6	200.3	89.64	27670

260	207.9	208.4	94.06	29730
270	211.9	216.3	98.44	31830
280	215.7	224.1	102.8	33970
290	219.3	231.7	107.1	36140
298.15	222.1	237.8	110.6	37940
300	222.7	239.2	111.4	38350
310	225.9	246.6	115.6	40590
320	228.9	253.8	119.8	42870
330	231.7	260.9	124.0	45170
340	234.3	267.8	128.1	47500

3.4.4. Твердый раствор $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$.

Твердый раствор $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора был синтезирован обратным осаждением и отжигом прекурсора при 1770 К. Дифрактограмма показана на рис. 75 и не содержит посторонних пиков, параметр решетки, $a = 10.645(5)$ Å соответствует полусумме параметров цирконатов лантана и диспрозия (для расчетов был использован удвоенный параметр флюоритной фазы цирконата диспрозия). На спектрах РЭС отсутствуют пики посторонних примесей (рис. 76). Образец не является наноразмерным (рис. 77).

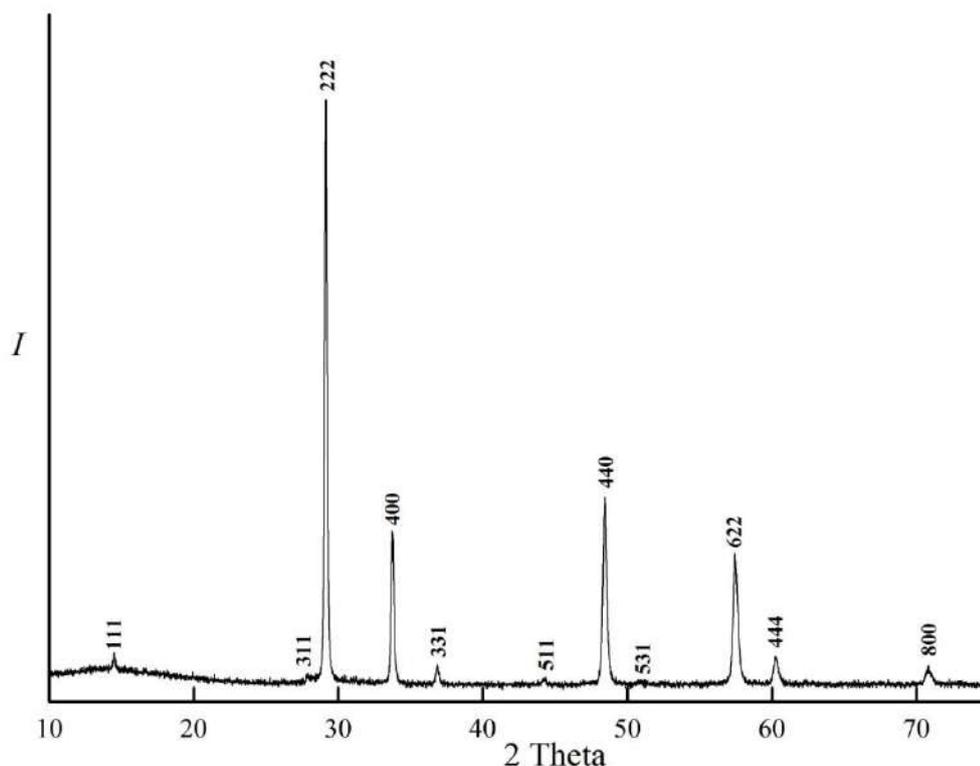


Рис. 75. Дифрактограмма образца цирконата лантана-диспрозия со структурой пирохлора, параметр решетки, $a = 10.645(5)$ Å.

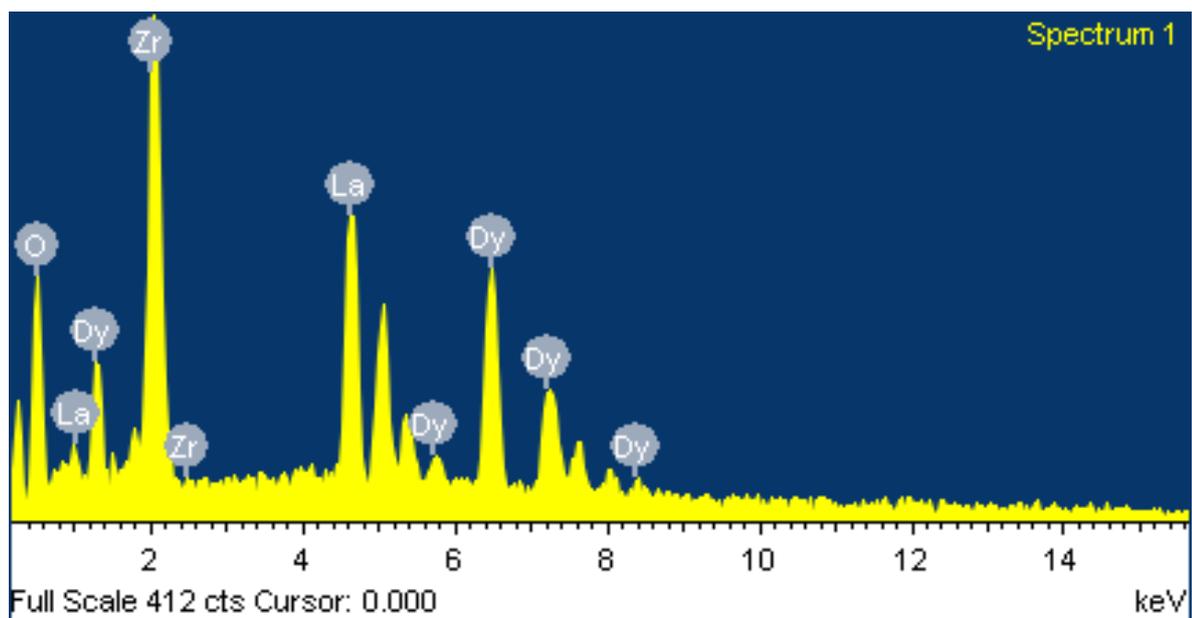


Рис. 76. РЭС образца цирконата лантана-диспрозия.

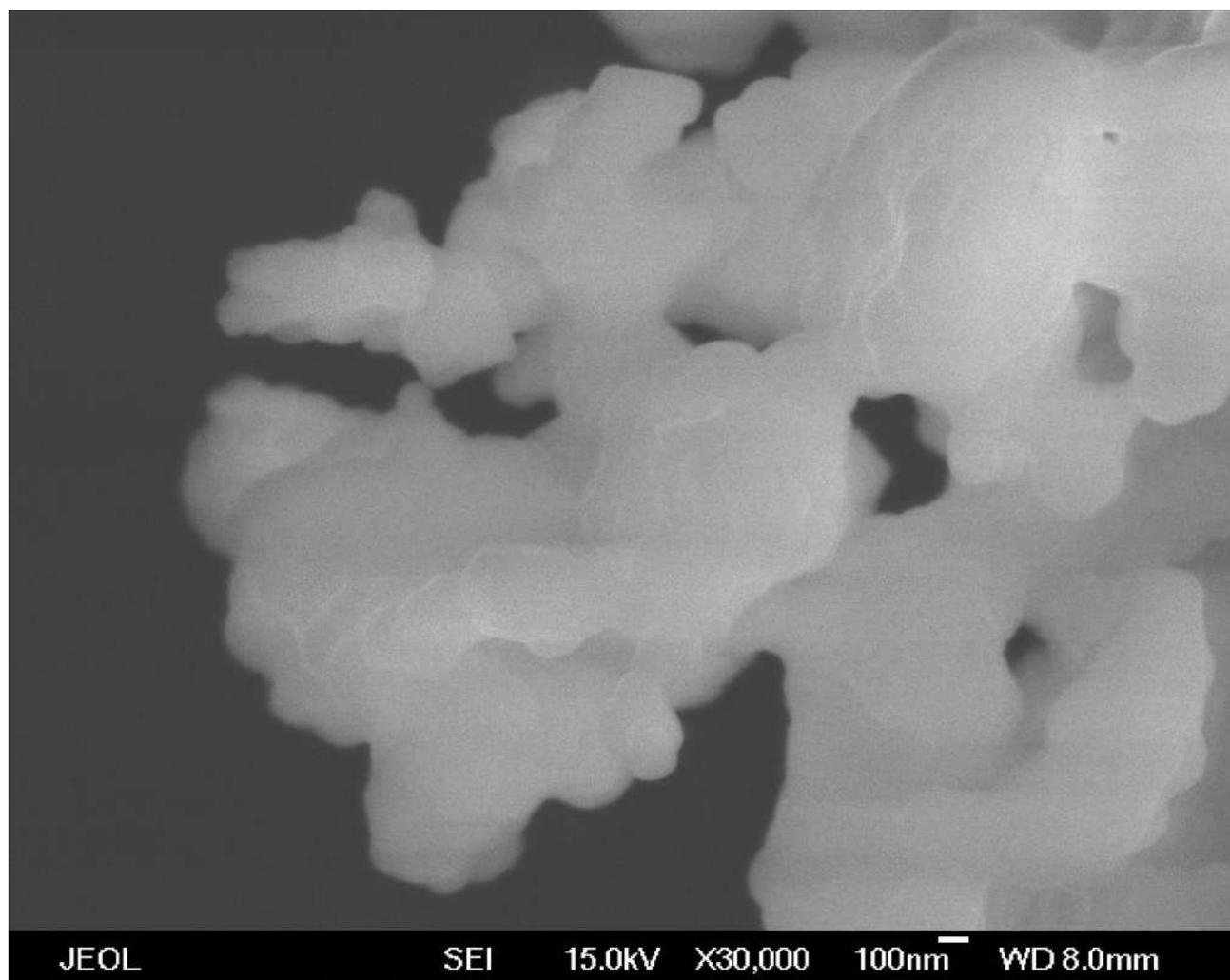


Рис. 77. СЭМ образца цирконата лантана-диспрозия.

Сглаженные данные по изобарной теплоемкости и рассчитанные термодинамические функции при 10 – 340 К приведены в табл. 18. Экспериментальные данные по измерению адиабатической теплоемкости приведены в Приложении II, Табл. 14, а высокотемпературная теплоемкость $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$, полученная методом ДСК, описывается уравнением:

$$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) = 250.5077 + 0.0358373 \cdot T - 2899003 \cdot T^{-2}, R^2 = 0.99996$$

Таблица 18. Температурная зависимость изобарной теплоемкости, энтропии, приведенной энергии Гиббса и приращения энтальпии (10-340К) для $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$.

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.6874	0.2277	0.05693	1.708
15	2.508	0.8112	0.1974	9.207
20	5.432	1.908	0.4771	28.63
25	9.317	3.521	0.9162	65.13
30	14.02	5.625	1.519	123.2
35	19.41	8.183	2.283	206.5
40	25.33	11.16	3.202	318.2
45	31.65	14.50	4.269	460.5
50	38.23	18.18	5.473	635.1
60	51.43	26.32	8.256	1084
70	63.63	35.18	11.46	1660
80	75.08	44.43	15.00	2354
90	86.45	53.93	18.80	3162
100	97.72	63.62	22.79	4083
110	108.8	73.46	26.95	5115
120	119.6	83.39	31.24	6258
130	130.0	93.37	35.64	7506
140	139.9	103.4	40.12	8856
150	149.2	113.3	44.67	10300
160	157.9	123.3	49.27	11840
170	166.0	133.1	53.91	13460
180	173.5	142.8	58.58	15160
190	180.5	152.4	63.26	16930
200	186.9	161.8	67.95	18760
210	192.9	171.0	72.64	20660
220	198.5	180.1	77.32	22620
230	203.7	189.1	81.99	24630
240	208.5	197.9	86.63	26690
250	213.1	206.5	91.26	28800
260	217.4	214.9	95.85	30950
270	221.5	223.2	100.4	33150
280	225.4	231.3	104.9	35380

290	229.2	239.3	109.4	37660
298.15	232.3	245.7	113.1	39540
300	232.9	247.1	113.9	39970
310	236.6	254.8	118.3	42320
320	240.2	262.4	122.7	44700
330	243.9	269.8	127.1	47120
340	247.6	277.2	131.4	49580

3.5. Особенности поведения теплоемкости цирконатов и твердых растворов.

В ходе выполнения работы для проведения измерений были синтезированы 20 высокочистых стабильных образцов цирконатов лантаноидов, включая цирконаты содержащие лантан и лантаноид (Nd, Sm, Gd и Dy). Все синтезированные образцы были охарактеризованы методами рентгеновской дифракции порошков, съемкой рентгено-электронных спектров и электронной микроскопии. Важно было убедиться в отсутствии посторонних фаз и примесей, особенно посторонних лантаноидов и гафния. Синтез образцов обратным осаждением позволяет равномерно распределить компоненты твердого раствора в прекурсор. В условиях недостаточно высокой температуры отжига (<1470-1570 К), не обеспечивающей достаточной скорости диффузии компонентов, образуются наноразмерные метастабильные фазы со структурой флюорита, не пригодные для измерения теплоемкости и расчета термодинамических функций. Отжиг при температурах 1670-1870 К приводит к кристаллизации образцов в стабильной форме и образованию пирохлоров в случае легких лантаноидов (La-Gd). Как было отмечено выше, образование пирохлоров характерно для легких лантаноидов La-Gd и ограничено соотношением радиусов катионов $r_{Ln(3+)}/r_{Zr(4+)} > 1.46$. Поэтому особое внимание обращали на морфологию образцов: необходимо, чтобы для определения термодинамических свойств были использованы кристаллические образцы, не являющиеся наноразмерными (такowymi принято считать фазы с линейными размерами ≥ 100 нм). Результаты электронной микроскопии подтверждали расчетами по Шерреру размеров областей когерентного рассеяния. Параметры кубических решеток

синтезированных образцов, как в виде флюоритов, так и пирохлоров приведены в табл. 19.

Таблица 19. Параметры кристаллических решеток синтезированных образцов и литературные данные.

Соединение	Стр. тип	Параметр a , Å	Параметр a , Å (литература)
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.801(9)	10.80470(6) [89]
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.699(4)	10.709(9) [91]
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.664(4)	10.666(1) [92]
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.577(5)	10.5789(3) [93]
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.544(3)	10.5393(8) [95]
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Флюорит	5.256(5)	-
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Пирохлор	10.518(8)	10.5169(3) [96]
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	Флюорит	5.263(5)	5.2618(2) [97]
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.237(3)	5.244(5) [98]
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.222(4)	5.21 [99]
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.213(4)	5.20 [100]
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.190(4)	5.19 [101]
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.178(4)	5.170 [102]
$\text{Yb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	Флюорит	5.153(6)	5.160(2) [103]
$\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	10.727(5)	10.735 (расч.)
$\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	10.696(4)	10.691 (расч.)
$\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	10.665(5)	10.660 (расч.)
$\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	10.645(5)	10.612 (расч.)
$\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (+ZrO ₂)	ромбоэдр.	$a=b=9.650(5)$, $c=8.948(5)$	$a=b=9.6570(8)$, $c=9.0235$ [104]
$\text{Lu}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (+ZrO ₂)	ромбоэдр.	$a=b=9.642(5)$, $c=8.943(4)$	$a=b=9.636(1)$, $c=8.9432$ [105]

Как было указано выше, изобарную теплоемкость измеряли для стабильных образцов пироксидов от лантана до гадолиния, двойных цирконатов LaLn ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Dy}$) и флюоритов Tb-Tm . В случае иттербия и лютеция измерений не проводили, так как составы 1:1 в стабильной форме подвергаются распаду на диоксид циркония и так называемую δ -фазу $\text{Ln}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$.

Низкотемпературную теплоемкость измеряли адиабатическим методом калориметрии 5-340 К, а высокотемпературную 330 - 1400 К методом ДСК.

Расчеты термодинамических функций, включая энтропию, инкремент энтальпии и приведенную энергию Гиббса проводили без учета низкотемпературных магнитных переходов, за исключением цирконата самария. Аномалий на кривых теплоемкости в изученном температурном диапазоне выявлено не было. Явных следов протекания магнитных фазовых превращений при температуре 10 К и выше не обнаружено. Экстраполяцию температурной зависимости теплоемкости к нулю Кельвина проводили по формуле $C_p = a \cdot T^3$.

Сглаживание температурных зависимостей теплоемкости выполнено методами сплайн аппроксимации и по программе ADEK, в которой используется совокупность описания функциями Дебая, Эйнштейна и Киффер.

Низкотемпературная и высокотемпературная теплоемкость цирконатов лантаноидов была измерена нами на одних и тех же образцах впервые и хорошо совпадает с теми данными, которые имеются в литературе. Например, изучение низкотемпературной теплоемкости цирконата лантана со структурой пироксидов было выполнено для сравнения с имеющимися литературными данными [79], опубликованными исследователями из международного калориметрического центра, и подтверждения качества синтеза и измерения теплоемкости. На (рис. 78) видно, что данные удовлетворительно совпадают во всем измеренном температурном диапазоне. На рис.79 приведена разность для высокотемпературной теплоемкости цирконата самария наших значений и литературных данных [60], которая не превышает обычного для ДСК измерений теплоемкости 3,5% для двух выборок.

Расчет термодинамических свойств цирконата самария был проведен с

учетом магнитного превращения, описанного в работе [67].

Измерения теплоемкости цирконата празеодима, твердых растворов типа $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ было выполнено нами впервые.

Важно отметить, что в случае твердых растворов теплоемкость отличается от оценки по Нейману-Коппу, что отмечалось в работе [80], и подтверждено нами.

Эти же значения и результаты по зависимости $C_p(T)$, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (300 – 1400 К), сглаженные полиномами, приведены на рис. 80, где также показана оценка изобарной теплоемкости по Нейману-Коппу на основе значений изобарной теплоемкости для оксида эрбия и диоксида циркония. Из рисунка видно, что расчет по правилу Неймана-Коппа дает завышенные значения теплоемкости. Таким образом, можно заключить, что эмпирическое правило Неймана-Коппа не может быть использовано для точной оценки теплоемкости твердых растворов типа $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot x\text{ZrO}_2$, в частности, при высоких температурах.

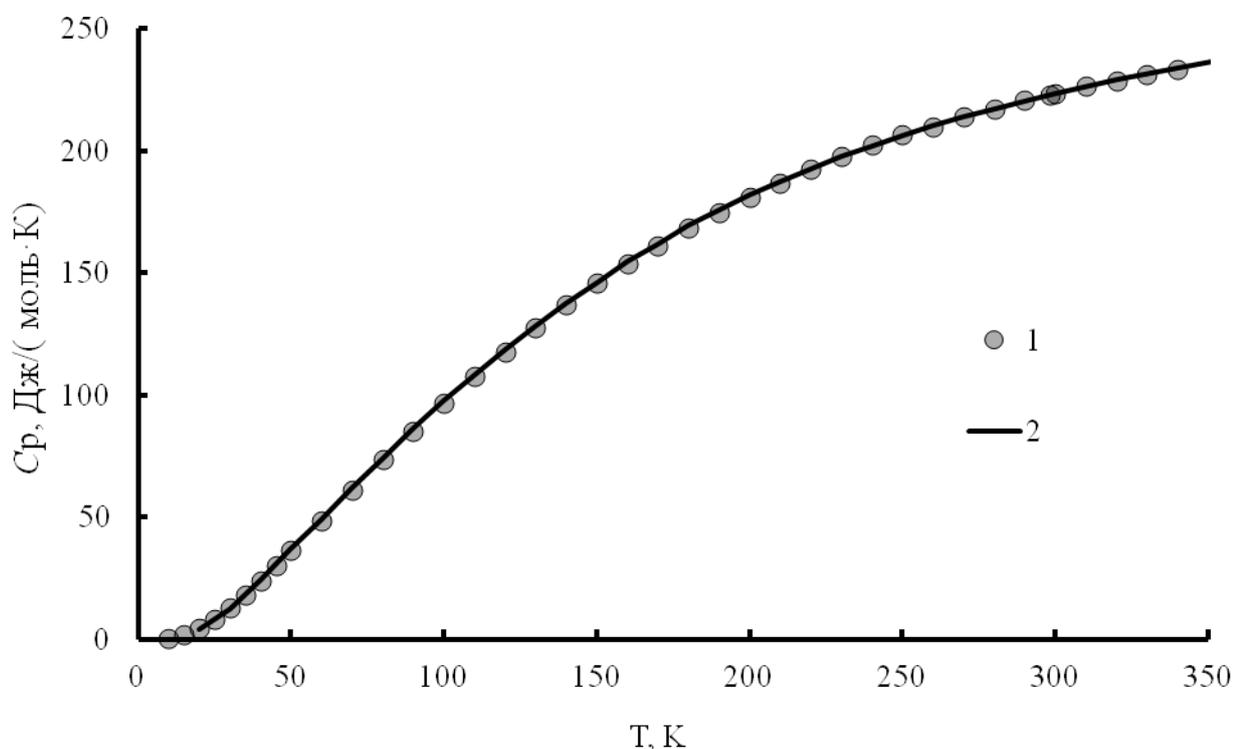


Рис. 78. Теплоемкость цирконата лантана: 1-наши данные, 2- [51].

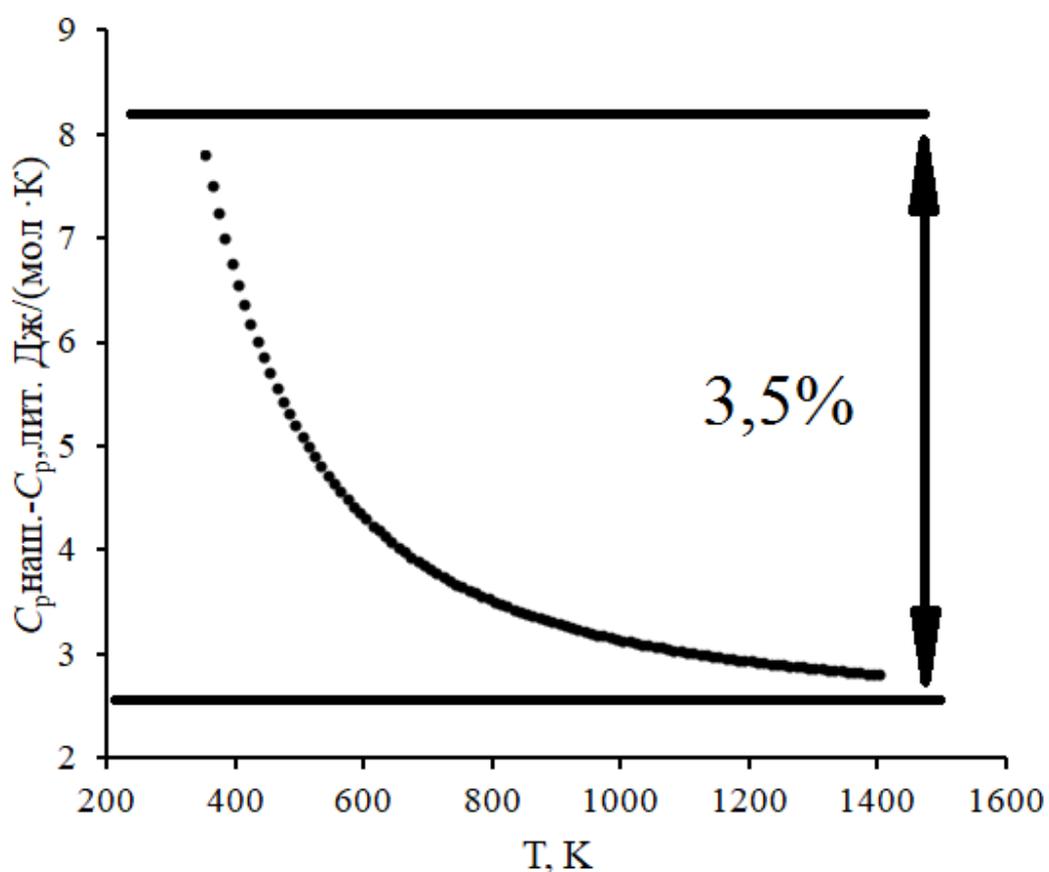


Рис. 79. Сравнение данных по теплоемкости для цирконата самария $C_{p(\text{наши})} - C_{p(\text{лит})}$ [65].

Представлялось также интересным сравнить теплоемкости стабильного пирохлора и метастабильного флюорита, что показано на примере цирконата самария, рис. 80. Видно, что кривые очень близки, в соответствии с чем энтальпийный фактор не будет оказывать существенного влияния на разность энергий Гиббса образования. Влияние энтропийного фактора можно будет оценить в дальнейшем после детального анализа температурных зависимостей энтропии в области самых низких и высоких температур.

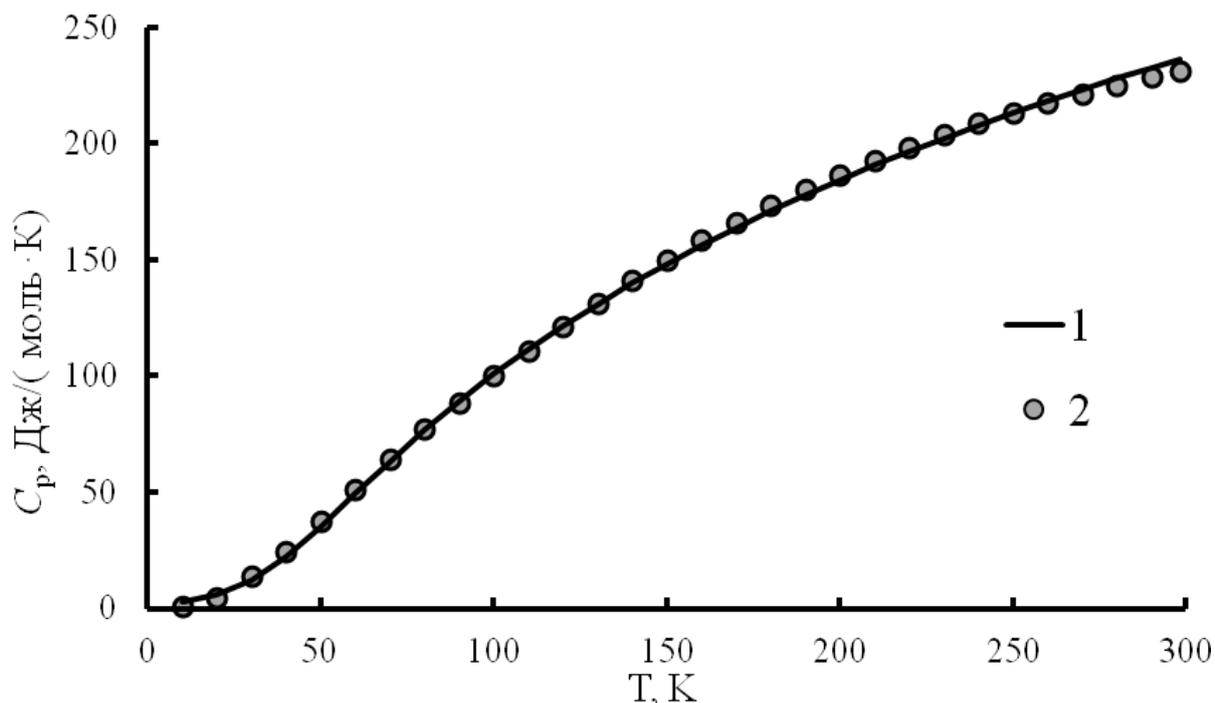


Рис. 80. Сравнение данных по теплоемкости цирконата самария: 1-флюорит, 2 – пироклор.

Важно отметить, что в случае твердых растворов теплоемкость отличается от оценки по Нейману-Коппу, что отмечалось в работе [106], и подтверждено нами при изучении твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (рис. 81). Это связано с различием в кристаллических структурах исходных оксидов.

В случае твердых растворов вида $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ правило аддитивности работает удовлетворительно.

В табл. 20 приведены коэффициенты уравнения Майера-Келли, которое было использовано для сглаживания и аппроксимации высокотемпературной (>340 K) теплоемкости, а табл. 21. содержит стандартные значения термодинамических функций при $T = 298.15$ K.

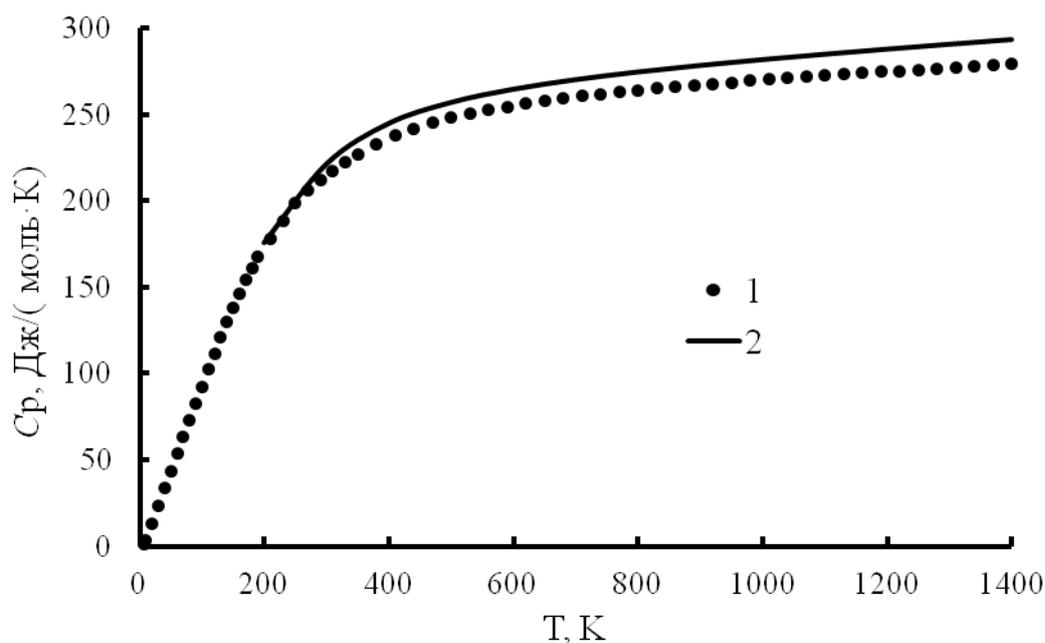


Рис. 81. Температурная зависимость теплоемкости $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$: 1 - 6-340 К – адиабатическая калориметрия и 300-1400 К ДСК; 2 - оценка теплоемкости по правилу Неймана-Коппа (N-K).

Таблица 20. Коэффициенты уравнения Майера-Келли: $C_p = a + b \times T + c / T^2$ (300-1400 К).

Состав	Стр. тип	a	b	c
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	254.040	0.039840	-3893980
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	270.999	0.012357	-2727627
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	280.474	0.003072	-4880963
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	310.980	0.002660	-7765115
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	276.014	0.045072	-5032875
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	261.902	0.047638	-5113179
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	243.491	0.064295	-4462735
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	243.098	0.053306	-2197936
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	218.813	0.099037	-2139393
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	225.040	0.091458	-3597968
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	203.351	0.104438	-3140025
$\text{LaNdZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	248.817	0.037619	-2708356
$\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	275.161	0.012485	-4799732
$\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	263.073	0.023592	-4313576
$\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	250.508	0.035837	-2899003

Таблица 21. Стандартные термодинамические свойства исследованных образцов, 298.15 К.

Состав	Стр. тип	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
		Дж/(моль·К)			Дж/моль
$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	223.2±0.4	237.6±0.5	108.9±0.2	38360±80
$\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	242.0±0.5	248.4±0.5	113.4±0.2	40260±80
$\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	229.5±0.5	256.4±0.5	119.6±0.2	40790±80
$\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	224.7±0.4	248.5±0.5	118.4±0.2	38770±80
$\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	236.5±0.4	247.1±0.5	112.0±0.2	40340±80
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	пирохлор	221.5±0.5	233.5±0.5	109.3±0.2	37185±80
$\text{Tb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	224.7±0.4	242.2±0.5	112.8±0.2	38580±80
$\text{Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	229.9±0.5	249.4±0.5	115.3±0.2	39980±80
$\text{Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	224.7±0.4	249.1±0.5	117.2±0.2	39320±80
$\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	214.1±0.4	245.1±0.5	120.1±0.2	37270±70
$\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$	флюорит	227.2±0.5	249.4±0.5	117.9±0.2	39220±80
$\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	224.6±0.4	246.9±0.5	115.9±0.2	39070±80
$\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	222.1±0.4	237.8±0.5	110.6±0.2	37940±80
$\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$	пирохлор	232.3±0.5	245.7±0.5	113.1±0.2	39540±80

3.6. Оценка аномального вклада в теплоемкость (аномалия Шоттки).

Теплоемкость соединений лантаноидов достаточно сложно прогнозировать вследствие наличия у этих соединений фазовых превращений в различных температурных интервалах. Известно, что все изученные образцы (включая цирконаты состава $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$) парамагнитны, кроме диамагнитного $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$. Это связано с тем, что у соединений лантаноидов на f -орбитали находится различное количество электронов, их магнитные свойства различаются. Соединения лантана и лютеция диамагнитны (f -уровень у лантана не заполнен, а у лютеция заполнен полностью), в то время как у остальных членов группы лантаноидов наблюдается магнитное упорядочение. Следствием этого является магнитный фазовый переход в области самых низких температур. При более высоких температурах происходит расщепление электронных уровней под действием кристаллического поля (эффект Штарка), следствием чего является появление избыточной теплоемкости в широком температурном

диапазоне. Эта аномалия называется аномалией Шоттки. Надо отметить, что кроме диамагнитных соединений лантана и лютеция, аномалия Шоттки отсутствует и у соединений гадолиния, у которого f -оболочка заполнена наполовину и является стабильной. Аномалию Шоттки можно определить расчетом исходя из спектральных данных по формуле

$$C_x/R = \left\{ \sum_i g_i (\varepsilon_i/kT)^2 \exp(-\varepsilon_i/kT) / Z - \left[\sum_i g_i (\varepsilon_i/kT) \exp(-\varepsilon_i/kT) \right] / Z \right\}^2$$

При отсутствии спектральных данных можно оценить вид аномалии Шоттки по данным теплоемкости магнитного и диамагнитного соединений по формуле, предложенной Веструмом [107,108]:

для Ln от La до Gd: $C_p(\text{lat.}, \text{LnPO}_4) = (1-f)C_p(\text{lat.}, \text{LaPO}_4) + f C_p(\text{lat.}, \text{GdPO}_4)$,

для Ln от Gd до Lu: $C_p(\text{lat.}, \text{LnPO}_4) = (1-f)C_p(\text{lat.}, \text{GdPO}_4) + f C_p(\text{lat.}, \text{LuPO}_4)$.

Однако существенным является то, что оба соединения должны быть изоструктурными, поскольку теплоемкость различных структурных модификаций различается. Для не изоструктурных соединений можно оценить температуры максимумов аномального вклада. Для исследованных нами соединений (цирконатов со структурой флюорита и пирохлора) известна теплоемкость «пирохлорного» цирконата лантана. Нами проведена оценка аномального вклада путем расчета разности теплоемкости изученной фазы и $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (пирохлор). Полученные результаты показаны на рис. 82-86. На рисунках показаны ошибки определения величин аномального вклада. На рис. 81 показана разность $C_p(\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7) - C_p(\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$, а на рис. 83 приведены данные для ортофосфата самария [109]. Видно, что изменение кристаллической решетки оказывает существенное внимание на структуру электронных уровней. На температурной зависимости аномальной теплоемкости цирконата эрбия четко видны два максимума при температурах ниже 100 К (рис. 83). Сравнение с полученными ранее данными для ортофосфата эрбия [110] показывает, что, как и в случае с цирконатом самария, наблюдается сдвиг максимумов в область низких температур.

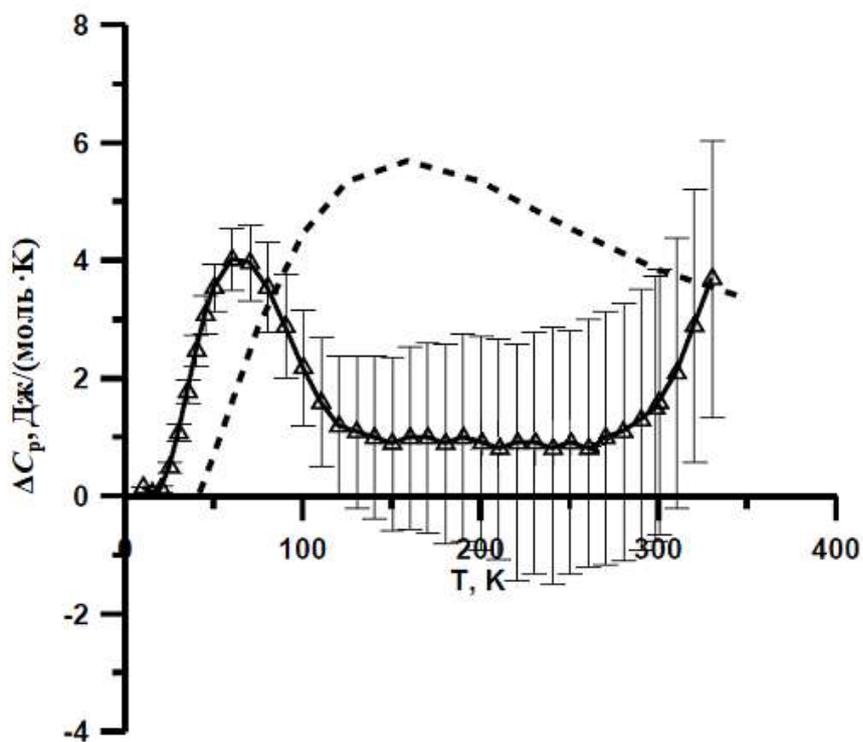


Рис. 81. Разность теплоемкостей ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - \text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Пунктиром показана аномалия Шоттки для SmPO_4 .

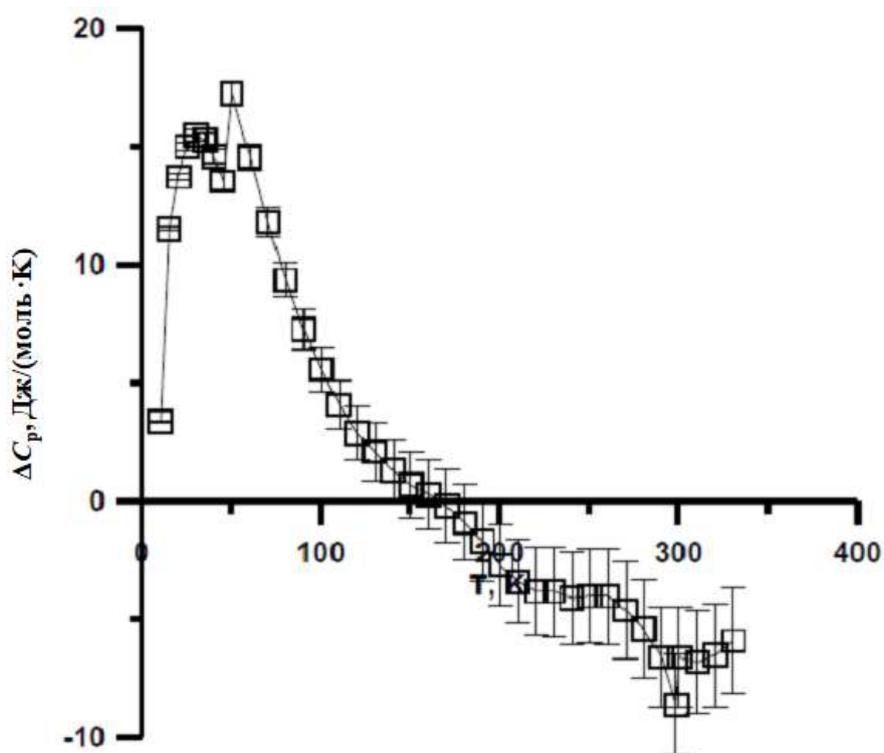


Рис. 83. Разность теплоемкостей ($f\text{-Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2 - p\text{-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$).

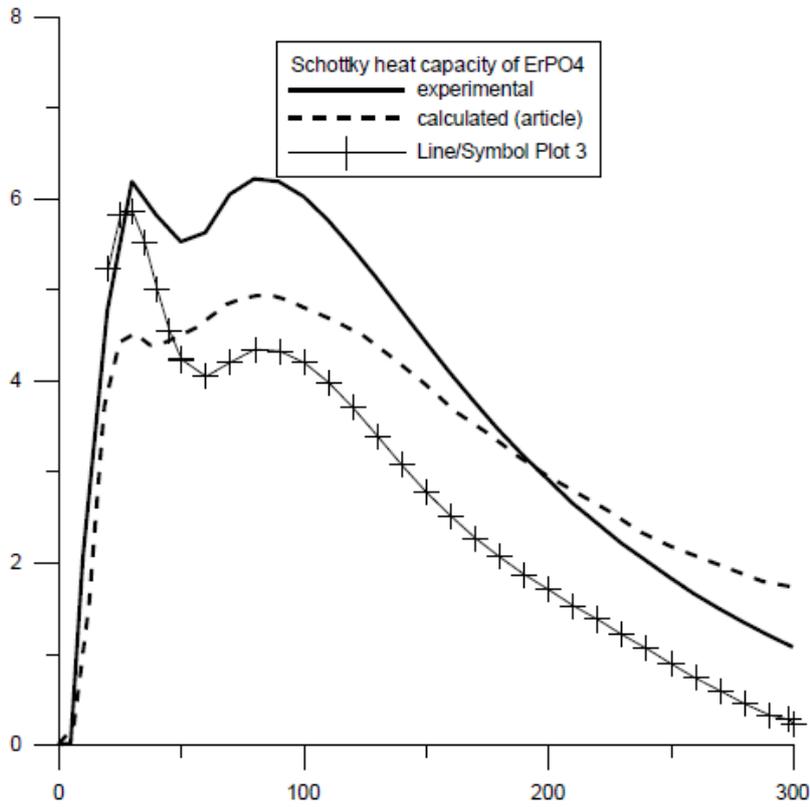


Рис. 84. Аномальная теплоемкость Шоттки ErPO₄ [110].

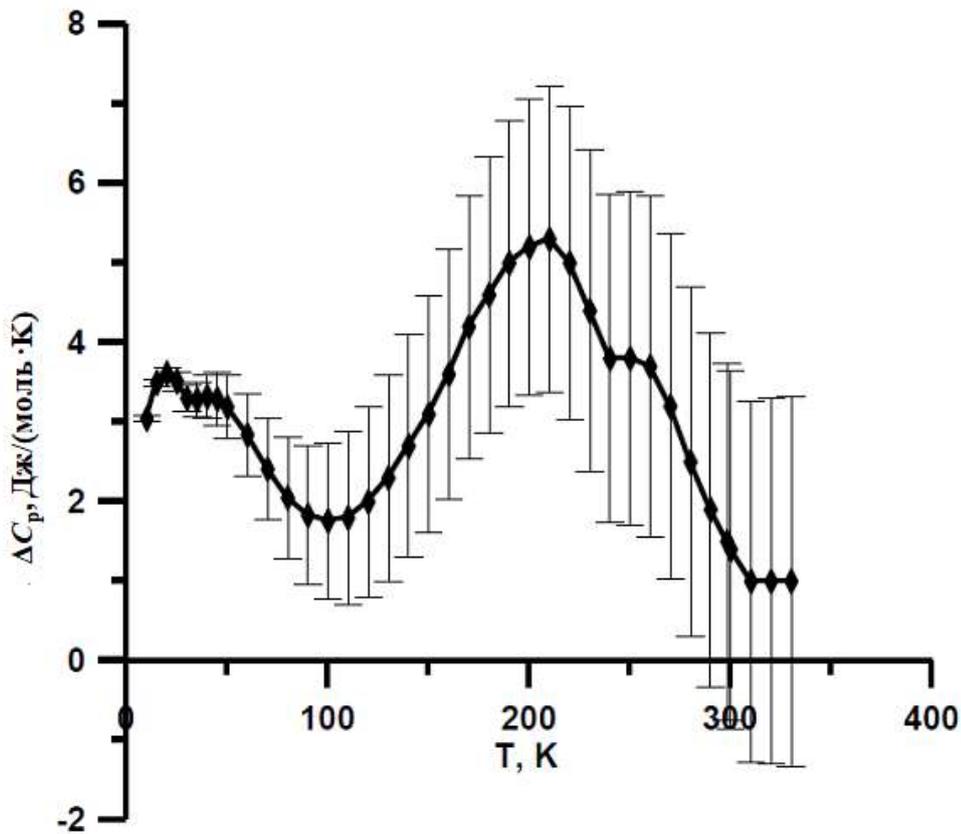


Рис. 85. Разность теплоемкостей $C_p(f\text{-Ho}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2) - C_p(p\text{-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$.

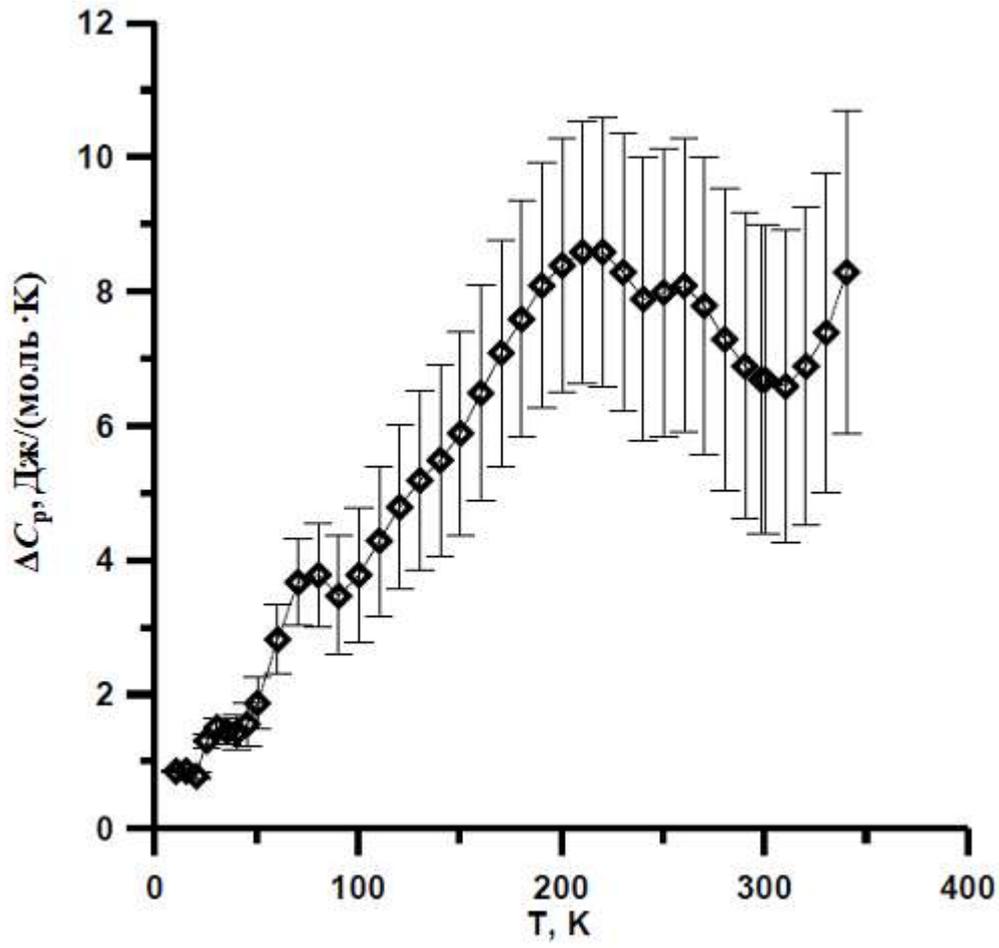


Рис. 86. Разность теплоемкостей $C_p(f\text{-Dy}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2) - C_p(p\text{-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7)$.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при использовании метода обратного осаждения для синтеза кристаллических равновесных цирконатов лантаноидов со структурой пироклора $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (La-Gd), твердых растворов со структурой флюорита состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов пироклоров $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy) образование флюоритной наноразмерной структуры происходит в интервале температур 920-1170 К, а образование пироклоров – выше 1270 К, при этом кристаллическая стабильная и равновесная форма возникает при 1670-1870 К и увеличении размеров кристаллитов (>100 нм).
2. Показано методами термического анализа, что синтезированные стабильные фазы не имеют полиморфных превращений в области 5-1700 К.
3. Впервые определена температурная зависимость параметра кубической решетки твердого раствора $\text{Tm}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ и рассчитан коэффициент термического линейного расширения (290-1170 К).
4. Методами адиабатической калориметрии измерена изобарная теплоемкость 14 соединений и твердых растворов в интервале 5-340 К и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) интервале 340-1400 К.
5. Выполнено сглаживание значений экспериментальной теплоемкости и проведен расчет термодинамических функций, включая энтропию, приращение энтальпии и приведенную энергию Гиббса.
6. Термодинамические данные получены в широком температурном диапазоне (\sim 5-1400 К) для соединений и твердых растворов оксидов лантаноидов и диоксида циркония, в том числе впервые для цирконата празеодима (10-1400 К), цирконата самария (5-60 К), цирконата гадолиния (340-1400 К), твердых растворов со структурой флюорита состава $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ (Tb-Tm) и твердых растворов пироклоров $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd, Sm, Gd, Dy).

7. Показано, что в случае твердых растворов $\text{Ln}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$ правило Неймана-Коппа дает недостаточно точный результат, тогда как для твердых растворов пироксенов $\text{LaLnZr}_2\text{O}_7$ его можно использовать.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазилин, И.В. Термические и теплофизические свойства теплозащитный материалов на основе цирконата лантана / И.В. Мазилин, Л.Х. Балдаев, Д.В. Дробот // Перспективные материалы. – 2013. – N. 7. – С. 21-30.
2. Fergus, J.W. Zirconia and pyrochlore oxides for thermal barrier coatings in gas turbine engines / J.W. Fergus // Metallurgical and Materials Trans. – 2014. – V. 1. – P. 118-131.
3. Zhang, R. Structure and ionic conductivity of $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ -type rare earth ziconates. / R. Zhang, Q. Xu, W. Pan, C. Wan, L. Qi, H. Miao // Key Engineering Materials. – 2007. – V. 336-338. – P. 420-423.
4. Stubican, V.S. Phase equilibria and Ordering in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ / V.S. Stubican, R.C. Hink, S.P. Ray // J. Am. Ceram. Soc. – 1978. – V. 61. – N. 1-2. P. – 17-21.
5. Heuer, A.H. Science and Technology of Zirconia, in Advances in Ceramics / A. H. Heuer, L.W. Hobbs // The American Ceramic Society. – 1981. – Vol. 3.
6. Suresh, G. Investigation of the thermal conductivity of selected compounds of lanthanum, samarium and europium / G. Suresh, G. Seenivasan, M.V. Krishnaiah, P.S. Murti // J. Alloys Compd. – 1998. – V. 269. – P. 9-12.
7. Chen, H. Coprecipitation synthesis and thermal conductivity of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / H. Chen, Y. Gao, Y. Liu, H. Luo // J. Alloys Compd. – 2009. – V. 480. – P. 843-848.
8. Díaz-Guillen, J.A. Thermophysical properties of $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ powders prepared by mechanical milling: Effect of homovalent Gd^{3+} substitution / J.A. Díaz-Guillen, O.J. Dura, M.R. Díaz-Guillen, E. Baue, M.A. Lopez de la Torre, A.F. Fuentes // J. Alloys Compd. – 2015. – V. 649. – P. 1145-1150.
9. Vassen, R. Zirconates as new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, X.Q. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stoeber // J. Amer. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 2023-2028.

10. Xu, Q. Rare-earth zirconate ceramics with fluorite structure for thermal barrier coatings / Q. Xu, W. Pan, J. Wang, C. Wan, L. Qi, H. Miao // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2006. – V. 89. – P. 340-342.
11. Shlyakhtina, A.V. Ionic Conductivity of $\text{Ln}_{2-x}\text{Zr}_{2-x}\text{O}_{7-x/2}$ / A.V. Shlyakhtina, I.V. Kolbanev, A.V. Khotko, M.V. Boguslavskii, S.Yu. Stefanovich, L.G. Shcherbakova // *Inorganic Materials.* – 2005. – V. 41. – N. 8. – P. 975-984.
12. Sohn, J.M. The effect of chelating agent on the catalytic and structural properties of $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ as a methane combustion catalyst / J.M. Sohn, S.I. Woo // *Catalysis Letters.* – 2002. – V. 79. – N. 1-2. – P.45-48.
13. Попов, В.В. Закономерности образования нанокристаллических структур в системах « $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-MeO}_2$ » ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Dy}$; $\text{Me} = \text{Zr}, \text{Hf}$) / В.В. Попов, В.Ф. Петрунин, С.А. Коровин, А.П. Менушенков, О.В. Кашурникова, Р.В. Черников, А.А. Ярославцев, Я.В. Зубавичус // *Журн. неорган. химии.* – 2011. – Т. 56. – С. 1617-1623.
14. McCauley, R.A. Luminescence as an indication of distortion in $\text{A}_2^{3+}\text{B}_2^{4+}\text{O}_7$ type pyrochlores / R.A. McCauley, F.A. Hummel // *J. Lumin.* – 1973. – V. 6. – P. 105-115.
15. Tuller, H.L. Oxygen Ion Conduction and Structural Disorder in Conductive Oxides / H.L. Tuller // *J.Phys. Chem. Solids.* – 1994. – V. 55. – P. 1393-1404.
16. Zhu, R. X-ray diffractonal, spectroscopic and thermo-physical properties analyses on Eu-doped lanthanum zirconate ceramic for thermal barrier coatings / R. Zhu, J. Zou, D. Wang, K. Zou, D. Gao, J. Mao, M. Liu // *J. Alloys Compd.* – 2018.
17. Erdogan, G. Influence of long time post annealing on thermal stability and thermophysical properties of plasma sprayed $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ coatings / G. Erdogan, F. Ustel, K. Bobzin, M. Öte, T.F. Linke, L. Zhao // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 695. – P. 2549-2555.
18. Chena, H. Thermophysical properties of lanthanum zirconate coating prepared by plasma spraying and the influence of post-annealing / H. Chena, Y. Gao, S. Tao, Y. Liu, H. Luo // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 486. – P. 391-399.

19. Zhong, X. Thermal shock behavior of toughened gadolinium zirconate/YSZ double-ceramic-layered thermal barrier coating / X. Zhong, H. Zhao, X. Zhou, C. Liu, L. Wang, F. Shao, K. Yang, S. Tao, C. Ding // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 593. – P. 50-55.
20. Mahade, S. Failure analysis of $Gd_2Zr_2O_7/YSZ$ multi-layered thermal barrier coatings subjected to thermal cyclic fatigue / S. Mahade, N. Curry, S. Björklund, N. Markocsan, P. Nylén // *J. Alloys Compd.* – 2016. – V. 689. – P. 1011-1019.
21. Mandal, B.P. Preparation and high temperature-XRD studies on a pyrochlore series with the general composition $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ / B.P. Mandal, A.K. Tyagi // *J. Alloys Compd.* – 2007. – V. 437. – P. 260-263.
22. Меркушкин, А.О. Керамика на основе цирконатов, титанатов и станнатов / А.О. Меркушкин, Т. Аунг, У. Е Мо // *Стекло и керамика.* – 2010. – N. 11. – С. 16-19.
23. Wu, J. Low-thermal-conductivity rare-earth zirconates for potential thermal-barrier-coating application / J. Wu, X. Wei, N.P. Padture, P.G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. Osendi // *J. Am. Ceram. Soc.* – 2002. – V. 85. – P. 3031-3035.
24. Zhang, H. Thermal conductivity of $(Sm_{1-x}La_x)Zr_2O_7$ ($x=0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1) oxides for advanced thermal barrier coatings / H. Zhang, K. Sun, Q. Xu, F. Wang, L. Liu // *J. Rare Earth.* – 2009. – V. 27. – P. 222-226.
25. Wang, J. Thermal conductivity of the new candidate materials for thermal barrier coatings / J. Wang, W. Pan, Q. Xu, K. Mori, T. Torigoe // *Key Engin. Mater.* – 2005. – V. 280-283. – P. 1503-1506.
26. Korf, S.J. Electrical and catalytical properties of some oxides with the fluorite or pyrochlore structure: Carbon monoxide oxidation on some compounds derived from gadolinium zirconium oxide ($Gd_2Zr_2O_7$) / S.J. Korf, H.J.A. Koopmans, E.H. Jordan, B.C. Lippens, A.J. Burggraaf, P.J. Gellings // *J. Chem. Soc.* – 1987. – 83. – P. 1485-1491.

27. Ewing, R.C. Nuclear waste disposal-pyrochlore ($A_2B_2O_7$): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and “minor” actinides / R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian // *J. Appl. Phys.* – 2004. – V. 95. – P. 5949-5971.
28. Tong, Y. A convenient method for preparing well-dispersed $Er_2Zr_2O_7$ nanocrystals / Y. Tong, R. Zang, S. Zhao, C. Li // *Adv. Mater. Res.* – 2010. – V. 123-125. – P. 611-614.
29. Tong, Y. A study of Eu-doped $La_2Zr_2O_7$ nanocrystals prepared by salt-assistant combustion synthesis / Y. Tong, S. Zhao, W. Feng, L. Ma // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 550. – P. 268-272.
30. Rabasovic, M.S. Characterization and luminescent properties of Eu^{3+} doped $Gd_2Zr_2O_7$ nanopowders / M.S. Rabasovic, D. Sevic, J. Krizan, M. Terzic, J. Mozina, B.P. Marinkovic, S. Savic-Sevic, M. Mitric, M.D. Rabasovic, N. Romcevic // *J. Alloys Compd.* – 2015. – V. 622. – P. 292-295.
31. Pokhrel, M. Optical and X-ray induced luminescence from Eu^{3+} doped $La_2Zr_2O_7$ nanoparticles / M. Pokhrel, M. Alcoutlabi, Y. Mao // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 693. – P. 719-729.
32. Qiang, X. Preparation and thermophysical properties of $Dy_2Zr_2O_7$ ceramic for thermal barrier coatings / X. Qiang, P. Wei, W. Jingdong, Q. Longhao, M. Hezhuo, K. Mori, T. Torigoe // *Mater. Lett.* – 2005. – V. 59. – P. 2804-2807.
33. Subramanian, M. A. Oxide pyrochlores — a review / M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao // *Prog. Solid State Chem.* – 1983. – V. 15. – P. 55-143.
34. Hubbard, K. J. Thermodynamic stability of binary oxides in contact with silicon / K.J. Hubbard, D.G. Schlom // *J. Mater. Res.* – 1996. – V. 11. – P. 2757-2776.
35. Wan, Y. Influence of oxygen partial pressure adopted in separate heat-treatment steps on the epitaxy of LZO film / Y. Wan, C. Li, J. Feng, L. Jin, Z. Yu, P. Zhang // *J. Alloys Compd.* – 2017. – V. 729. P. 475-482.

36. Ebeoglulil, M.F. Processing and characterization of $Tb_2O_3-ZrO_2$ insulation coatings by sol-gel technique for high temperature applications / M.F. Ebeoglulil // *J. Australian Ceram. Soc.* – 2017. – V. 53(1). – P. 129-141.
37. Qin, Y. Low thermal conductivity ceramics for thermal barrier coatings / Y. Qin, J. Wang, W. Pan, C. Wan, Z. Qu // *Key Engin.Mater.* – 2007. – V.336-338. – P. 1764-1766.
38. Liu, Z. Heat capacities and derived thermodynamic functions of neodymium–gadolinium zirconates from 298.15 to 1050 K / Z. Liu, J. Ouyang, Y. Zhou // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 475. – P. 21-24.
39. Tsipis, E.V. Mechanically-activated synthesis and mixed conductivity of $TbMO_{4-\delta}$ (M=Zr, Hf) ceramics / E.V. Tsipis, A.V. Shlyakhtina, L.G. Shcherbkova, I.V. Kolbanev, V.V. Kharton, N.P. Vyshatko, J.R. Frade // *J. Electroceram.* – 2003. – V. 10. – P. 153-164.
40. Schopper, H.C. Investigations of the Magnetic properties of $TbPO_4$ at low temperatures / H.C. Schopper, P.J. Becker, W. Bohm, G. Dummer, H.G. Kahle, L. Klein, G. Muller-Vogt // *Phys. Stat. Solid.* – 1971. – B 46. – P. K115-K116.
41. Арсеньев, П.А. Соединения редкоземельных элементов. Цирконаты, гафнаты, ниобаты, танталаты, антимонаты / П.А. Арсеньев, В.Б. Глушкова, А.А. Евдокимов // Наука. Москва. – 1985.
42. Andrievskaya, E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E.R. Andrievskaya // *J. European Ceram. Soc.* – 2008. – V.28. – P. 2363-2388.
43. Rushton, M.J.D., Predicted pyrochlore to fluorite disorder temperature for $A_2Zr_2O_7$ compositions / M.J.D. Rushton, R.W. Grimes, C.R. Stanek, S. Owens // *J. Mat. Res.* – 2004. – V.19. – P. 1603-1604.
44. Шляхтина, А.В. Морфотропия, изоморфизм и полиморфизм сложных оксидов на основе $Ln_2M_2O_7$ (Ln =La-Lu, Y, Sc; M = Ti, Zr, Hf, Sn) / А.В. Шляхтина // *Кристаллография.* – 2013. – Т. 58. – N. 4. – С. 545-560.

45. Blanchard, P.E.R. Does local disorder occur in the pyrochlore zirconates / P.E.R. Blanchard, R. Clements, B.J. Kennedy, C.D. Ling, E. Reynolds, M. Adeev, A.P.J. Stampfl, Z. Shang // *Inorg. Chem.* – 2012. – V. 51. – P. 13237-13244.
46. Chiu C.-W. Phase transition and thermal activated ordering of the ions with pyrochlore phase in $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Ln=Sm, Eu) / C.-W. Chiu, Y.-H. Lee, H.-S. Sheu, H.-C. I. Kao // *J.Chinese Chem.Soc.* – 2010. – V. 57. – P. 925-931.
47. Michel, D. Etude de la transformatuion ordre-disordre de la structure fluorite a la structure pyroclore pour des phases $(1-x)\text{ZrO}_2 - x \text{Ln}_2\text{O}_3$ / D. Michel, M. Perez y Jorba, R. Colloncues // *Mat. Res. Bull.* – 1974. – V.9. – P. 1457-1468.
48. Van Dijk, M.P. Pyroclore Microdomain Fomation in Fluorite Oxides / M.P. Van Dijk, F.C. Mijlhoff, A.J. Burgraaf // *J. Solid State Chem.* – 1986. – V. 62. – P. 377-385.
49. Van Dijk, M.P. Oxygen ion and mixed conductivity in compounds with the fluorite and pyrochlore structure / M.P. Van Dijk, K.J. de Vries, A.J. Burgraaf // *Solid State Ionics.* – 1983. – V.9-10. – P. 913-920.
50. Фомина, Л.Н. Механизм образования соединений $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ со структурой пирохлора / Л.Н. Фомина, С.Ф. Пальгуйев // *Журн. неорган. химии.* – 1977. – Т. 22. – С. 326.
51. Bolech, M. The heat capacity and derived thermodynamic functions of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ from 4 to 1000 K / M. Bolech, E.H.P. Cordfunke, A.C.G. van Genderen // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – V.58. – N.3. – P. 433-439.
52. Bolech, M. Standard Entalpy of Formation of Lantanium Zirconate / M. Bolech, E.H.P. Cordfunke, J.J. Frans // *J. Am.Ceram.Soc.* – 1995. – V.78. – N.8. – P. 2257-2258.
53. Корнеев, В.Р. Теплота образования цирконатов РЗЭ / В.Р. Корнеев, В.Б. Глушкова, Е.К. Келер // *Неорган. материалы.* – 1971. – Т.7. – С. 886-887.

54. Sedmidubsky, D. High temperature capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlores / D. Sedmidubsky, O. Beneš, R.J.M. Konings // *J.Chem.Thermodynamics.* – 2005. – V. 37. – P. 1098-1103.
55. Radha, A.V. Thermochemistry of lanthanum zirconate pyrochlore / A.V. Radha, S.V. Ushakov, A. Navrotsky // *J. Mater. Res.* – 2009. – V. 24. – N. 11. – P. 3350-3357.
56. Wang, C. Experimental study and thermodynamic modelling of the $\text{ZrO}_2 - \text{LaO}_{1.5}$ system / C. Wang, O. Fabrichnaya, M. Zinkevich // *Calphad.* – 2008. – V. 32. – P. 111-120.
57. Jacob, K.T. Composition-Graded Solid Electrolyte for Determination of the Gibbs Energy of Formation of Lanthanum Zirconate / K.T. Jacob, N. Dasguta, Y. Waseda // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81. – N. 7. – P. 1926-1930.
58. Popa, K. A re-evaluation of the heat capacity of cerium zirconate ($\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) / K. Popa, R.J.M. Konings, F. Wastin // *J. Physics and Chemistry of Solids.* – 2008. – V. 69. – P. 70-75.
59. Lutique, S. The low-temperature heat capacity of some lanthanide zirconates / S. Lutique, P. Javorsky, R.J.M. Konings // *J. Chem. Thermodynamics.* – 2004. – V. 36. – P. 609-618.
60. Фу-канг, Ф. Цирконаты редкоземельных элементов и их физико-химические свойства. II. Цирконат празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ / Ф. Фу-канг, А.К. Кузнецов, Е.К. Келер // *Изв. АН СССР, сер. Химическая.* – 1963. – Т. 4. – С. 585-588.
61. Белов, А.Н. Масс-спектрометрическое исследование испарения компонентов твердых растворов в системе окислов циркония и празеодима / А.Н. Белов, Г.А. Семенов, И.В. Винокуров // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1979. – Т. 15. – N. 9. – С.1629-1633.
62. Семенов, Г.А. Процессы испарения в системах на основе оксидов циркония и гафния / Г.А. Семенов, А.Н. Белов // *Химия силикатов и оксидов.* – 1982. – С. 211-224.

63. Lutique S. Low temperature heat capacity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ pyrochlore / S. Lutique, P. Javorsky, R.J.M. Konings // *J.Chem.Thermodynamics*. – 2003. – V. 35. – P. 955-965.
64. Fabrichnaya, O. Calorimetric investigation of the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, LaYO_3 compounds and CALPAD assessment of the $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$ system / O. Fabrichnaya, M.J. Kriegel, J. Seidel // *Thermochimica Acta*. – 2011. – V. 526. – P. 50-57.
65. Lutique, S. The thermal conductivity of $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and the thermal behavior of pyrochlore-based inert matrix fuel / S. Lutique, R.J.M. Konings, V.V. Rodnela // *J.Alloys and Compounds*. – 2003. – V. 352. – P. 1-5.
66. Белов, А.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{HfO}_2$, $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{HfO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ / А.Н. Белов, Г.А. Семенов // *Тугоплавкие соединения редкоземельных элементов*. – 1979. – С. 135-139.
67. Белов, А.Н. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения высокоогнеупорных твердых растворов $\text{ZrO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$: (Сравнение с системой $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$) / А.Н. Белов, Г.А. Семенов // *Изв. АН СССР. Неорган материалы*. – 1977. – Т. 13. – N. 10. – С.1817-1821.
68. Kopan, A.R. Low-temperature heat capacity of samarium zirconate ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) / A.R. Kopan, M.P. Gorbachuk, S.M. Lakiza, Ya.S. Tishenko // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 2010. – V. 49. – N. 5-6. – P. 317-323.
69. Fabrichnaya, O. Thermophysical properties of pyrochlore and fluorite phases in the $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{O}_3$ systems ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}$): 1. Pure pyrochlores and phases in the $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7 - \text{Y}_2\text{O}_3$ system / O. Fabrichnaya, R. Wulf, M.J. Kriegel, G. Savinykh, M. Dopita, J. Seidel, H.C. Heitz, O. Nashed, U. Gross, H.J. Seifert // *J. Alloys and Comp*. – 2014. – V. 586. – P. 118-128.
70. Fabrichnaya, O. Heat capacity for the $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ and phase relations in the $\text{ZrO}_2 - \text{Eu}_2\text{O}_3$ system: Experimental studies and calculations / O. Fabrichnaya,

- Kriegel M.J., D. Pavlychkov, J. Seidel, A. Djuban, G. Savinykh, G. Schreiber // *Thermochimica Acta*. – 2013. – V. 558. – P. 74-82.
71. Durand, A.M. Heat capacity of the frustrated magnetic pyrochlores $Gd_2Zr_2O_7$ and $Gd_2Hf_2O_7$ / A.M. Durand, P. Klavins, L.P. Corruccini // *J. Phys.: Condens. Matter*. – 2008. – V. 20. – P. 1-4.
72. Zhan-guo, L. Heat capacity measurements on $Yb_xGd_{2-x}Zr_2O_7$ ($x = 0, 1, 2$) ceramics by differential scanning calorimetry / L. Zhan-guo, O. Jia-hu, Z. Yu // *Bull. Mater. Sci.* – 2009. – V. 32, N. 6. – P. 603–606.
73. Зоз, Е.И. О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов РЗЭ / Е.И. Зоз, Е.Н. Фомичев, А.А. Калашник // *Журн. неорг. Химии*. – 1982. – Т. 27. – С. 95-99.
74. Rouanet, A. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* – 1971. – V. 8. – P. 161.
75. Галахов, Ф.Я. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / Ф.Я. Галахов // *Справочник*. Л.: Наука. – С. 1985-1988.
76. Белов А.Н. Масс-спектрометрическое исследование испарения стабилизирующих оксидов из твердых растворов $ZrO_2 - M_2O_3$ / А.Н. Белов, Г.А. Семенов // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы*. – 1980. – Т. 16. – N.12. – С. 2200-2204.
77. Duran, P. The system erbia-zirconia / P. Duran // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1977. – V. 60. – P. 510-513.
78. Yokokawa, H. Phase diagram calculations for ZrO_2 based ceramics: thermodynamic regularities in zirconate formation and solubilities of transition metal oxides. *Science and technology of zirconia V* / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada, M. Dokiya // *Technomic Publ. Co. Inc. Pennsylvania. USA*. – 1993. – P. 59-68.
79. Pascual C., Duran P. // *J. Mater. Sci.* – 1981. – V. 16. – P. 3067–3076.
80. Портной К.И., Тимофеева Н.И., Салибеков С.Е. // *Неорган. материалы*. – 1972. – Т. 8. – С. 406.
81. Stubičan V. S., Hink R. C., Ray S. P. // *Am. Ceramic Soc.* – 1978. – V. 61. – P. 17-21.

82. Корниенко О.А., Андриевская Е.Р., Быков А.И. // Вестник Одесского национального университета. Химия. – 2018.
83. Qiang, Xu. Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings / Xu Qiang, Pan Wei, Wang Jingdong, Wan Chunlei, Qi Longhao, Miao Hezhuo, Mori Kazutaka, Torigoe Taiji. // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. – V. 89. – P. 340-342.
84. PPMS Physical Property Measurement System. Quantum Design, 2004.
85. Lashley, J.C. Critical examination of heat capacity measurements made on a Quantum Design physical property measurement system / J.C. Lashley, M.F. Hundley, A. Migliori, J.L. Sarrao, P.G. Pagliuso, T.W. Darling, M. Jaime, J.C. Cooley, W.L. Hults, L. Morales, D.J. Thoma, J.L. Smith, J. Boerio-Goates, B.F. Woodfield, G.R. Stewart, R.A. Fisher, N.E. Phillips // Cryogenics. – 2003. – V.43. – P. 369-378.
86. Malyshev, V.V. Automatic Low Temperature Calorimeter / V.V. Malyshev, G.A. Mil'ner, E.L. Sorkin, V.F. Shibakin // Prib. Tekh. Eksp. – 1985. – N. 6. – P. 195-197.
87. <http://www.physics.nist.gov/PhysRefData/Compositions>
88. Iorish, V.S. Procedure and program for spline fitting low-temperature heat capacity data / V.S. Iorish, P.I. Tolmach // J. Phys. Chem. – 1986. – V.60. – P. 2583-2587.
89. ICCD PDF Number 01-074-8764.
90. Maier, G. An equation for the representation of high-temperature heat content data / G. Maier, K.K. Kelley // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – V.54. – P. 3243-3246.
91. ICCD PDF Number 01-078-7481.
92. ICCD PDF Number 01-078-5956.
93. ICCD PDF Number 01-075-8266.
94. Singh, S. Manifestation of geometric frustration on magnetic and thermodynamics properties of pyrochlores $\text{Sm}_2\text{X}_2\text{O}_7$ (X=Ti, Zr) / S. Singh, S.

- Saha, S.R. Dhar, R. Suryanarayanan, A.K. Sood, A. Revcolevschi // *Phys.Rev.* – 2008. – V. B 77.
95. ICCD PDF Number 01-075-8268
96. ICCD PDF Number 01-075-8269
97. ICCD PDF Number 01-078-4087
98. Zoz, E.I. The Structure and Properties of Lanthanide Zirconates and Hafnates / E.I. Zoz, E.N. Fomichev, A.A. Kalashnik, G.G. Eliseeva // *Russian Journal of Inorganic Chemistry* (translated from *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*). – 1982. – V. 27. – P. 54-56.
99. ICCD PDF Number 01-078-1293
100. ICCD PDF Number 01-078-1294
101. ICCD PDF Number 01-078-1299
102. Portnoi, K.I. Synthesis and investigation of properties of complex oxides of rare earths and zirconium / K.I. Portnoi, N.I. Timofeeva, S.E. Salibekov, I.V. Romanovich // *Inorganic Materials* (translated from *Neorganicheskie Materialy*). – 1972. – V. 8. – P. 358-360.
103. ICCD PDF Number 01-078-4981
104. ICCD PDF Number 01-071-1023
105. ICCD PDF Number 01-077-0738
106. Leither, J. Application of the Neumann-Kopp rule for the estimation of heat capacity of mixed oxides / J. Leither, P. Voňka, D. Sedmodubsky, P. Svoboda // *Thermochimica Acta*. – 2010. – V.497. – P. 7-13.
107. Sommers, J.A. Thermodynamics of the lanthanide halides II. Heat capacities and Schottky anomalies of SmCl_3 , EuCl_3 , and GdCl_3 from 5 to 350 K / J.A. Sommers, E.F. Westrum // *Journal of Chemical Thermodynamics*. – 1977. – V.9. – P.1-26.
108. Westrum, E.F. Lattice and Schottky contributions to the morphology of lanthanide heat capacities / E.F. Westrum // *J. Chem. Thermodyn.* – 1983. – V. 15. – P. 305-325.

109. Gavrichev, K. S. Heat capacity and thermodynamic functions of SmPO_4 in the range 10-1600 K / K.S. Gavrichev, V.M. Gurevich, M.A. Ryumin, A.V. Tyurin, L.N. Komissarova // *Geochemistry International*. – 2015. – V. 53. – N. 7. – P. 607-616.
110. Gavrichev, K.S. Thermodynamic functions of erbium orthophosphate ErPO_4 in the temperature range of 0–1600 K / K.S. Gavrichev, M.A. Ryumin, A.V. Tyurin, V.M. Gurevich, A.V. Khoroshilov, L.N. Komissarova // *Thermochimica Acta*. – 2012. – V. 535. – P. 1-7.

Приложение I.

Изобарные теплоемкости некоторых цирконатов и твердых растворов по данным литературы

Таблица 1. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства цирконата лантана [51].

T, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
20	3.892	1.315	0.3287	19.2
30	12.59	4.369	1.101	98.05
40	24.44	9.602	2.533	282.8
50	36.57	16.37	4.603	588.3
60	49.29	24.17	7.202	1018
70	61.87	32.72	10.23	1574
80	74.38	41.79	13.60	2255
90	86.03	51.22	17.26	3057
100	97.52	60.88	21.14	3975
110	108.41	70.69	25.19	5005
120	118.84	80.57	29.40	6141
130	128.34	90.46	33.71	7377
140	137.51	100.31	38.12	8707
150	146.19	110.10	42.59	10126
160	154.60	119.81	47.12	11630
170	161.92	129.40	51.67	13213
180	168.37	138.87	56.26	14870
190	175.64	148.18	60.85	16593
200	181.94	157.35	65.45	18380
210	187.54	166.35	70.04	20227
220	192.60	175.19	74.62	22127
230	197.61	183.87	79.18	24078
240	202.06	192.37	83.72	26077
250	206.24	200.71	88.23	28118
260	210.13	208.87	92.71	30200
270	213.87	216.87	97.17	32320
280	217.14	224.71	101.58	34475
290	220.26	232.38	105.96	36663
298.15	223.05	238.53	109.50	38470
300	223.41	239.91	110.30	38883
320	229.12	254.53	118.86	43413
340	234.03	268.56	127.26	48045
360	238.41	282.06	135.48	52769
380	241.55	295.05	143.54	57571

Таблица 2. Низкотемпературная теплоемкость цирконата церия C_p , Дж/(моль·К). [58].

T, К	C_p	T, К	C_p	T, К	C_p
0.4208	1.937	11.64	0.5082	60.81	49.24
0.4525	1.924	12.24	0.6111	65.89	55.65
0.4846	1.883	12.87	0.7490	71.13	62.23
0.5198	1.831	13.52	0.9065	76.53	68.87
0.5578	1.776	14.20	1.097	81.95	75.49
0.5978	1.683	14.93	1.328	87.33	82.01
0.6416	1.569	15.68	1.596	92.60	88.40
0.6877	1.496	16.49	1.913	97.77	94.54
0.7371	1.397	17.33	2.300	102.88	100.60
0.7889	1.289	18.23	2.752	107.91	106.42
0.8467	1.189	19.16	3.256	112.94	112.28
0.9083	1.102	20.33	4.061	117.98	118.05
0.9715	1.018	21.37	4.770	123.01	123.60
1.040	0.9012	22.36	5.501	128.07	128.61
1.114	0.8233	23.32	6.241	133.09	133.69
1.195	0.7470	25.42	8.028	138.13	138.58
1.280	0.6691	25.42	8.037	143.15	143.47
1.372	0.5997	25.42	8.040	148.19	148.02
1.470	0.5350	27.43	9.933	153.22	152.47
1.575	0.4777	27.44	9.947	158.27	156.94
1.688	0.4265	27.46	9.970	163.32	161.03
1.809	0.3800	29.45	12.01	168.36	164.84
1.935	0.3402	29.46	12.02	173.41	168.50
2.065	0.3073	29.48	12.05	178.44	172.17
2.210	0.2774	31.47	14.08	183.43	175.72
2.384	0.2479	31.48	14.09	188.46	178.94
2.549	0.2240	31.49	14.11	193.50	182.27
2.733	0.2010	33.49	16.29	198.53	185.41
2.927	0.1796	33.49	16.28	203.55	188.27
3.138	0.1596	33.50	16.28	208.59	191.03
3.368	0.1434	35.51	18.46	213.62	193.80
3.591	0.1315	35.51	18.46	218.67	196.44
3.843	0.1208	35.51	18.47	223.72	199.01
4.118	0.1110	37.52	20.71	228.77	201.41
4.410	0.1044	37.53	20.72	233.81	203.86
4.723	0.0998	37.53	20.72	238.86	206.55
5.057	0.0977	39.54	23.00	243.91	208.96
5.417	0.0983	39.55	23.02	248.96	210.95
5.797	0.0999	39.55	23.03	254.00	212.46
6.211	0.1040	41.56	25.38	259.04	213.87
6.649	0.1127	41.57	25.38	264.08	216.01
7.114	0.1242	41.57	25.40	269.12	217.79
7.616	0.1411	43.58	27.83	274.16	219.64
8.155	0.1651	43.59	27.84	279.20	221.25

8.724	0.1954	43.60	27.84	284.25	222.55
9.357	0.2397	45.54	30.20	289.30	223.84
9.541	0.2561	45.61	30.31	294.35	225.31
10.03	0.2991	45.63	30.34	299.37	226.27
10.54	0.3546	50.71	36.61	305.22	228.78
11.08	0.4208	55.76	42.89		

Таблица 3. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства цирконата неодима [59].

Т, К	$C_p^0(T)$	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
10	0.354	12.76	11.88	8.76
15	1.61	13.09	12.22	13.04
20	4.70	13.92	12.52	27.9
25	9.41	15.43	12.95	62.0
30	14.18	17.53	13.53	120.1
35	20.69	20.20	14.29	206.9
40	26.88	23.34	15.21	325.1
45	33.74	26.91	16.32	476.7
50	40.80	30.83	17.57	663.0
55	47.98	35.05	18.97	884.6
60	55.25	39.54	20.49	1143
65	62.35	44.24	22.13	1437
70	69.29	49.12	23.89	1766
75	76.31	54.14	25.74	2130
80	83.09	59.28	27.67	2529
85	89.68	64.52	29.68	2961
90	96.18	69.83	31.76	3426
95	102.5	75.20	33.92	3922
100	108.2	80.60	36.11	4449
110	120.4	91.48	40.65	5592
120	131.2	102.4	45.34	6850
130	141.1	113.3	50.15	8212
140	150.3	124.1	55.05	9669
150	159.0	134.8	60.01	11215
160	167.2	145.3	65.01	12846
170	174.0	155.6	70.03	14552
180	180.7	165.8	75.07	16326
190	186.8	175.7	80.11	18163
200	192.5	185.4	85.13	20060
210	198.0	195.0	90.13	22012
220	202.9	204.3	95.11	24017
230	207.5	213.4	100.1	26069
240	211.9	222.3	105.0	28166
250	216.0	231.1	109.8	30305
260	219.3	239.6	114.7	32482
270	222.8	248.0	119.4	34692
280	226.4	256.1	124.2	36938

290	229.9	264.1	128.9	39220
298.15	232.7	270.5	132.6	41105
300	233.1	272.0	133.5	41535
310	236.0	279.6	138.1	43881
320	238.4	287.2	142.6	46253
330	241.1	294.6	147.1	48650
340	243.2	301.8	151.6	51072
350	245.5	308.9	156.0	53515
360	247.5	315.8	160.3	55980
370	249.5	322.6	164.6	58465
380	251.3	329.3	168.8	60969
390	253.4	335.84	173.0	63493

Таблица 4. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические свойства цирконата самария в области температур 60 -300 К [68].

Т, К	C_p^0 , Дж/(моль·К)		$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Измер.	Расчет	Дж/(моль·К)		Дж/моль
10	–	2.64	2.54	12.84	1.26
20	–	6.12	5.36	55.40	2.58
30	–	12.12	8.84	143.42	4.06
40	–	22.24	13.62	311.96	5.82
50	–	35.28	19.96	597.92	8.00
60	50.02	49.34	27.62	1020.74	10.62
70	63.66	63.28	36.28	1584.28	13.64
80	76.47	76.54	45.60	2284.04	17.06
90	88.85	88.96	55.34	3112.30	20.76
100	100.35	100.54	65.32	4060.46	24.72
110	110.95	111.32	75.42	5120.32	28.88
120	121.16	121.38	85.54	6284.38	33.18
130	130.91	130.84	95.64	7546.00	37.58
140	130.96	139.74	105.66	8899.32	42.10
150	148.42	148.14	115.60	10339.14	46.66
160	156.26	156.12	125.40	11860.76	51.28
170	163.55	163.68	135.10	13460.00	55.92
180	170.62	170.88	144.66	15133.02	60.58
190	177.51	177.74	154.08	16876.30	65.26
200	184.22	184.28	163.38	18686.62	69.94
210	190.67	190.54	172.52	20560.96	74.60
220	196.81	196.54	181.52	22496.56	79.26
230	202.59	202.28	190.38	24490.86	83.90
240	208.12	207.80	199.10	26541.50	88.52
250	213.37	213.12	207.70	28646.28	93.12
260	218.34	218.24	216.16	30803.18	97.68
270	223.08	223.16	224.48	33010.34	102.22
280	227.43	227.94	232.70	35265.98	106.74
290	231.85	232.56	240.76	37568.56	111.22
298.15	236.20	236.21	247.30	39479.00	114.90

Таблица 5. Низкотемпературная теплоемкость и термодинамические функции цирконата европия [59].

Т,К	C_p^0	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
20	3.697	1.055	0.256	15.98
25	7.462	2.050	0.337	42.81
30	12.05	3.813	0.744	92.05
35	17.44	6.068	1.349	165.2
40	23.12	8.773	2.099	267.0
45	29.53	11.87	3.009	398.7
50	36.16	15.32	4.064	563.0
55	42.81	19.08	5.255	760.5
60	49.68	23.10	6.572	992
65	56.43	27.34	8.006	1257
70	63.22	31.77	9.544	1556
75	69.88	36.36	11.18	1889
80	76.44	41.08	12.90	2255
85	82.96	45.91	14.70	2653
90	89.28	50.83	16.57	3084
95	95.46	55.83	18.50	3546
100	101.5	60.88	20.47	4041
110	113.8	71.14	24.61	5118
120	124.1	81.49	28.92	6309
130	135.0	91.86	33.36	7605
140	144.7	102.2	37.91	9004
150	153.9	112.5	42.55	10497
160	162.4	122.7	47.24	12079
170	170.7	132.8	51.98	13745
180	178.2	142.8	56.75	15489
190	185.4	152.6	61.54	17307
200	191.8	162.3	66.33	19194
210	197.5	171.8	71.13	21142
220	202.9	181.1	75.92	23145
230	208.0	190.3	80.69	25199
240	212.8	199.2	85.45	27303
250	217.3	208.0	90.17	29454
260	221.1	216.6	94.87	31645
270	225.2	225.0	99.54	33877
280	228.9	233.3	104.2	36147
290	231.9	241.4	108.8	38453
298.15	235.4	247.8	112.5	40359
300	235.7	249.3	113.3	40794
310	239.0	257.1	117.8	43168
320	242.1	264.7	122.3	45576
330	245.2	272.2	126.7	48013
340	248.0	279.6	131.1	50479

350	250.7	286.8	135.5	52973
360	253.4	293.9	139.8	55493
370	255.8	300.9	144.0	58.038
380	258.3	307.7	148.2	60609
390	260.4	314.5	152.4	63203

Таблица 6. Теплоемкость и термодинамические свойства цирконата гадолиния со структурой пирохлора [59].

T, K	C_p^0	$S^0(T)$	$\Phi^0(T)$	$H^0(T) - H^0(0)$
	Дж/(моль·К)			Дж/моль
20	3.962	36.75	32.3	88.72
25	7.500	37.97	33.3	116.5
30	11.48	39.67	34.2	165.6
35	16.64	41.82	35.1	235.5
40	21.62	44.37	36.1	331.1
45	27.37	47.25	37.2	453.8
50	33.19	50.43	38.3	604.9
55	39.02	53.87	39.6	786.1
60	44.79	57.51	40.9	995.8
65	50.69	61.33	42.4	1234
70	56.46	65.30	43.8	1502
75	62.20	69.39	45.4	1799
80	67.98	73.59	47.0	1617
85	73.77	77.88	48.7	2477
90	79.30	82.25	50.5	2859
95	84.79	86.68	52.3	3271
100	90.19	91.17	54.1	3708
110	101.3	100.3	57.9	4662
120	110.8	109.6	61.8	5731
130	121.5	118.9	65.8	6894
140	130.5	128.2	70.0	8149
150	139.9	137.5	74.1	9510
160	148.3	146.8	78.3	10958
170	156.3	156.1	82.8	12457
180	163.9	165.2	87.0	14081
190	171.1	174.3	91.3	15754
200	177.8	183.2	95.9	17471
210	183.8	192.0	100.1	19311
220	189.1	200.7	104.5	21166
230	194.3	209.2	108.9	23064
240	199.4	217.6	113.2	25059
250	203.6	225.8	117.6	27064
260	208.2	233.9	121.9	29120
270	212.4	241.8	126.2	31223
280	215.8	249.6	130.5	33367
290	219.2	257.3	134.7	35548
298.15	221.8	263.4	138.1	37346
300	222.4	264.8	138.9	37755

310	225.4	272.1	143.1	39985
320	228.1	279.3	147.3	42250
330	231.3	286.4	151.4	44548
340	234.2	293.3	155.4	46875
350	237.0	300.1	159.5	49231
360	239.7	306.9	163.5	51615
370	242.2	313.5	167.4	54024
380	244.6	320.0	171.4	56458
390	246.7	326.3	175.3	58915

Таблица 7. Теплоемкость цирконата гадолиния со структурой флюорита [72].

T, K	$C_p^0, Дж/(моль \cdot K)$	$H^0_{(T)} - H^0_{(298)}, Дж/моль$
298	214	0
300	215	395
450	246	32244
600	258	65959
750	268	100060
900	275	134054
1050	277	167729
1200	285	200978

Таблица 8. Теплоемкость твердого раствора иттербия со структурой флюорита [73].

T, K	$C_p^0, Дж/(моль \cdot K)$	$H^0_{(T)} - H^0_{(298)}, Дж/моль$
298	230	0
300	230	421
450	266	32208
600	281	65801
750	291	105647
900	298	141228
1050	304	176324
1200	314	210822

Приложение II.

Экспериментальные результаты измерения низкотемпературной изобарной
теплоемкости

Таблица 1. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата
лантана $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		225.92	195.5	30.56	13.69
78.55	71.06	238.30	202.2	32.10	15.44
80.96	74.64	242.44	204.4	33.65	17.13
83.02	76.93	246.57	204.8	35.21	18.70
85.07	79.05	250.70	206.4	36.78	20.65
87.13	82.05	254.82	208.1	38.35	22.49
89.18	84.78	258.93	209.8	39.94	24.31
91.24	87.02	263.04	211.4	41.53	26.12
93.30	89.27	267.15	212.9	43.14	27.97
95.36	91.63	271.25	214.3	44.74	29.88
97.42	93.95	275.34	215.8	46.38	31.85
99.48	96.23	279.43	217.2	48.00	33.81
102.15	98.96	283.50	218.5	49.62	35.79
105.44	102.5	287.57	219.8	51.24	37.78
108.73	106.2	291.63	221.1	52.86	39.79
112.02	109.6	295.60	222.2	54.49	41.77
115.31	113.1	299.64	223.7	56.13	43.74
118.62	116.4	304.25	224.8	57.76	45.74
121.92	119.7	310.76	226.9	59.40	47.79
125.23	122.9	318.34	228.8	61.05	49.84
128.53	126.1	325.85	230.2	62.69	52.00
131.84	129.3	333.39	231.8	64.34	54.04
135.15	132.3	340.90	233.3	66.00	56.18
138.45	135.4	348.33	234.9	67.65	58.21
141.76	138.3	Серия 2		69.31	60.14
145.07	141.3	8.25	0.388	71.17	62.37
148.38	144.1	9.19	0.364	73.25	64.94
151.70	147.0	9.95	0.336	75.31	67.54
155.01	149.7	10.66	0.3491	77.37	70.23
158.33	152.5	11.35	0.5080	79.44	72.88
161.64	155.1	12.07	0.6137	81.50	75.36

164.96	157.6	12.80	0.4434	83.58	77.50
168.28	160.1	13.44	0.9721	85.65	79.71
171.60	162.6	14.12	1.351	87.72	82.86
174.92	164.9	14.88	1.512	89.79	85.29
178.24	167.3	15.64	1.772	91.87	87.63
181.56	169.5	16.43	2.138	93.95	89.96
184.88	171.7	17.18	2.543	96.03	92.28
188.20	173.9	17.97	2.700	98.11	94.59
191.52	176.0	18.77	3.468	100.19	96.87
194.85	178.0	19.54	4.018	102.89	99.95
198.17	179.9	20.31	4.531	106.21	103.6
201.49	181.8	21.56	5.465	109.55	107.2
205.22	183.9	23.00	6.820	112.87	110.7
209.37	186.2	24.51	7.955	116.20	114.1
213.51	188.4	26.00	8.996	119.53	117.4
217.65	190.7	27.50	10.58	122.87	120.8
221.79	193.2	29.02	12.11	126.21	124.0

Таблица 2. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата празеодима $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		245.16	218.4	17.82	4.929
87.98	86.62	249.16	220.4	18.57	5.356
90.05	88.94	253.14	222.3	19.34	5.852
92.13	90.58	257.11	224.2	20.13	6.321
94.19	92.92	261.07	226.0	21.41	7.173
96.25	95.26	265.02	227.8	22.88	8.132
98.31	97.69	268.96	229.5	24.35	9.241
100.37	100.3	272.89	231.3	25.82	10.36
103.05	102.0	276.81	233.0	27.30	11.53
106.32	105.8	280.72	234.5	28.80	12.81
109.59	109.5	284.61	236.2	30.30	14.11
112.87	113.2	288.50	237.6	31.83	15.52
116.15	116.7	292.17	239.2	33.37	16.85
119.44	120.3	296.02	240.7	34.92	18.41
122.72	123.7	299.85	242.2	36.49	20.55
126.01	127.1	304.12	244.4	38.06	22.42
129.29	129.9	310.40	247.9	39.64	24.07
132.58	132.8	317.60	250.8	41.23	25.66
135.86	136.5	324.76	253.8	42.82	27.17

139.15	139.9	331.88	256.8	44.42	28.75
142.43	143.0	338.95	260.6	46.06	30.53
145.72	146.0	346.09	266.0	47.67	32.33
149.00	149.0	Серия 2		49.29	34.20
152.28	152.2	4.91	0.285	50.91	36.03
155.56	155.4	5.13	0.315	52.54	37.87
158.85	158.1	5.35	0.351	54.17	39.75
162.13	160.9	5.58	0.424	55.80	41.66
165.41	164.1	5.80	0.451	57.43	43.61
168.68	166.8	6.02	0.481	59.07	45.73
171.93	169.4	6.33	0.500	60.71	47.89
175.20	172.0	6.76	0.611	62.35	50.13
178.48	174.0	7.20	0.669	64.00	52.38
181.74	176.5	7.75	0.854	65.65	54.67
185.01	179.0	8.43	1.01	67.30	56.86
188.27	181.0	9.12	1.22	68.95	59.10
191.53	183.0	9.82	1.43	70.61	61.53
194.78	185.2	10.51	1.598	72.50	63.81
198.04	187.6	11.21	1.856	74.56	66.79
201.29	189.7	11.93	2.115	76.63	70.00
204.96	192.2	12.69	2.414	78.69	73.29
209.01	194.7	13.41	2.785	80.76	76.26
213.06	197.1	14.12	3.057	82.83	78.64
217.11	199.1	14.85	3.399	84.91	80.73
221.15	202.8	15.58	3.757	86.98	84.45
225.18	205.9	16.32	4.123	89.06	87.96
237.14	216.9	17.07	4.503		

Таблица 3. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата неодима $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		150.04	157.4	276.48	222.1
82.89	86.76	154.65	162.3	280.81	225.7
85.22	90.07	158.37	166.2	285.18	225.7
87.58	94.21	серия 9		289.45	228.4
89.91	97.26	171.74	175.2	293.66	227.6
94.61	103.3	176.37	177.0	301.94	228.6
102.38	110.0	180.04	179.6	306.65	231.9
106.01	114.7	183.78	182.9	328.10	237.1
109.61	118.9	187.46	186.0	335.47	238.1

118.15	126.7	191.21	186.6	342.81	240.6
122.76	131.5	194.91	188.1	350.06	243.7
126.37	136.1	198.61	191.1	Серия 12	
129.99	139.6	207.36	194.9	15.74	2.049
Серия 2		216.71	199.4	17.14	2.662
138.50	147.3	221.33	201.6	18.53	3.686
143.14	152.3	225.89	203.2	19.97	4.960
Серия 3		230.39	205.6	22.83	7.734
155.36	163.0	234.94	207.6	25.19	10.33
серия 4		249.07	213.4	27.45	12.98
168.46	171.9	253.67	215.0	29.55	15.07
Серия 5		262.66	219.5	31.67	17.64
177.78	179.5	267.07	219.1	33.65	20.50
182.38	181.6	271.50	222.4	35.61	22.16
186.05	183.9	275.86	221.4	37.53	24.51
188.57	186.9	280.21	223.9	39.42	26.87
193.18	188.6	284.50	225.0	41.29	28.99
196.90	189.0	288.76	227.8	43.14	31.00
Серия 6		301.29	229.0	44.98	33.04
206.60	194.2	306.04	231.7	46.79	35.77
212.36	197.4	320.16	234.9	48.59	37.78
217.07	199.3	335.07	238.7	50.38	40.65
221.58	201.5	342.35	241.0	52.16	42.80
226.12	203.9	349.52	243.7	54.05	45.46
230.59	205.4	Серия 10		55.81	47.76
235.28	208.0	91.17	96.79	57.57	50.54
239.90	210.1	102.13	109.1	Серия 13	
244.42	212.2	105.81	114.0	73.65	74.96
248.92	214.3	109.47	117.9	75.46	76.47
266.67	221.3	113.13	122.3	77.30	79.34
271.03	221.0	116.78	126.5	85.33	89.23
275.42	222.3	125.34	134.2	87.75	94.93
284.11	225.5	129.99	139.3	89.66	96.78
292.56	228.4	133.70	142.9	91.54	98.75
296.72	229.1	137.47	146.7	96.08	103.6
300.84	229.5	141.11	151.5	98.56	105.5
305.57	230.5	Серия 11		Серия 14	
312.05	232.2	158.21	164.9	105.90	113.0
319.60	234.9	161.99	168.8	108.93	117.1
327.07	237.3	165.71	171.1	серия 15	
Серия 7		169.43	174.5	114.51	123.0

80.34	83.36	173.09	175.8	Серия 16	
83.42	88.38	176.76	177.6	57.18	49.70
85.76	89.95	180.66	180.2	61.30	54.94
103.16	110.6	184.34	182.7	63.09	57.37
106.81	114.7	195.45	188.1	64.85	60.07
110.45	120.3	199.15	190.8	66.61	61.95
Серия 8		203.29	192.5	68.36	65.36
129.32	138.2	245.32	213.3	70.11	67.84
133.95	142.9	249.86	213.0	72.05	72.74
137.59	147.7	263.29	218.2		
141.24	151.9	267.70	220.6		

Таблица 4. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата самария $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		74.43	69.94	281.33	219.0
5.15	0.760	76.49	72.68	284.93	220.2
5.30	0.719	78.56	75.39	288.50	221.3
5.51	0.668	80.63	77.91	292.04	222.2
5.72	0.662	82.70	79.96	295.55	223.3
5.93	0.634	84.78	81.89	299.03	224.6
6.22	0.662	86.85	84.80	302.73	225.7
6.62	0.689	88.93	87.83	307.47	227.4
7.04	0.702	91.00	89.93	313.29	229.9
7.57	0.674	93.08	92.12	319.99	231.9
8.23	0.617	95.17	94.18	326.60	234.1
8.91	0.591	97.25	96.36	333.13	236.2
9.59	0.563	99.34	98.43	Серия 3	
10.28	0.5954	Серия 2		30.44	13.76
10.98	0.6852	99.30	97.54	29.24	12.70
11.69	0.8023	102.53	101.0	28.10	11.46
12.44	1.024	105.81	104.6	27.00	10.38
13.16	1.196	109.08	108.0	25.85	9.78
13.89	1.329	112.36	111.5	24.95	8.58
14.64	1.522	115.65	114.8	23.95	7.71
15.38	1.817	118.93	118.1	22.97	7.27
16.14	2.207	122.22	121.2	22.08	6.75
16.90	2.592	125.50	124.4	21.22	5.77
17.67	2.980	128.79	127.5	20.36	5.17
18.45	3.431	132.08	130.5	19.55	4.94

19.22	3.971	135.37	133.5	18.84	3.87
20.01	4.531	138.66	136.5	18.03	3.45
21.27	5.531	141.95	139.4	17.45	2.86
22.72	6.697	145.23	142.3	16.76	2.61
24.18	8.007	148.52	145.2	15.96	2.32
25.66	9.436	151.78	148.1	15.37	2.02
27.15	10.94	155.06	150.9	14.81	1.71
28.66	12.58	158.34	153.6	14.22	1.49
30.18	14.41	161.62	156.2	13.66	1.29
31.71	16.59	164.89	158.8	13.12	1.12
33.25	18.21	168.16	161.3	12.61	0.97
34.82	19.81	171.42	163.7	12.12	0.85
36.38	21.92	174.68	166.0	11.65	0.75
37.95	23.95	177.94	168.3	11.19	0.66
39.52	25.93	181.19	170.4	10.76	0.60
41.11	27.79	184.44	172.4	10.33	0.54
42.70	29.90	187.68	174.3	9.93	0.49
44.30	31.89	190.92	176.3	9.54	0.46
45.94	34.00	194.16	178.1	9.17	0.43
47.55	36.17	197.39	179.9	8.81	0.40
49.17	38.46	200.61	181.7	8.46	0.39
50.79	40.82	204.16	183.6	8.20	0.39
52.41	43.19	208.17	186.0	7.85	0.38
54.03	45.56	212.16	188.2	7.54	0.38
55.66	47.93	216.15	190.3	7.25	0.38
57.29	49.87	220.13	192.7	6.96	0.38
58.93	51.89	247.62	206.6	6.64	0.38
60.57	53.78	251.49	208.2	6.38	0.37
62.22	55.73	255.34	209.7	6.14	0.36
63.86	57.61	259.17	211.2	5.89	0.35
65.51	59.56	262.98	212.6	5.66	0.34
67.17	61.36	266.53	213.7	5.44	0.31
68.82	63.26	270.30	215.1	5.22	0.25
70.48	65.17	273.98	216.2	5.01	0.22
72.37	67.30	277.70	217.8		

Таблица 5. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата европия $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		325,45	244,2	11,90	0,9072
79,59	72,66	332,83	248,1	12,99	1,338
82,40	79,13	340,13	249,8	14,12	1,856
84,73	81,66	347,35	252,3	15,33	2,305
87,09	85,59	серия 3		16,59	2,942
89,45	89,51	79,98	75,12	17,88	3,587
91,82	92,33	82,89	79,42	19,25	4,399
94,20	95,54	85,36	82,48	20,69	5,229
96,59	98,51	87,84	87,07	23,43	6,714
98,99	101,4	90,33	90,37	25,72	8,168
102,03	103,5	92,83	93,47	27,91	9,874
105,66	108,3	95,35	96,51	29,94	11,36
109,29	112,7	97,88	100,2	31,92	13,21
112,91	117,3	100,50	103,5	33,86	15,14
116,54	120,4	103,68	104,5	35,77	16,86
Серия 2		107,45	109,5	37,65	18,93
124,74	128,9	111,18	113,6	39,51	21,24
129,04	132,9	114,91	118,3	41,34	23,34
132,70	138,2	118,63	122,7	43,16	25,54
136,37	141,4	122,34	126,3	44,96	27,75
139,98	144,2	126,04	130,5	46,75	30,04
143,59	149,2	130,00	134,3	48,53	32,37
147,25	152,3	133,69	138,3	50,30	34,49
150,95	156,1	137,38	141,5	52,07	36,97
154,57	158,9	141,06	145,5	53,93	39,43
158,18	162,9	144,73	149,0	55,68	41,82
161,80	165,2	148,41	152,7	57,43	44,11
165,42	169,2	152,08	155,9	Серия 7	
169,04	171,8	155,76	159,1	53,09	37,90
172,67	174,4	159,43	162,3	54,68	40,23
176,30	176,4	163,10	165,4	56,44	42,34
179,94	177,8	166,77	168,2	58,20	45,39
183,78	182,3	170,44	170,9	59,97	47,41
187,46	183,0	174,12	174,0	61,72	49,86
191,11	186,3	177,79	176,6	Серия 8	
194,75	188,6	181,47	178,5	65,66	54,87
198,46	189,7	185,15	181,4	67,81	57,80

202,54	193,0	189,12	182,5	69,55	60,36
207,16	194,6	192,80	186,9	71,51	64,21
211,70	198,1	196,48	187,5	73,69	67,30
216,30	200,2	200,23	189,5	75,89	70,79
220,79	202,5	204,33	193,1	Серия 9	
225,36	205,4	208,99	194,4	64,77	53,69
229,82	207,9	213,55	199,4	66,88	57,67
234,38	210,3	218,16	200,7	68,61	59,21
239,03	213,3	222,72	203,4	70,36	61,62
243,51	215,8	227,23	206,1	72,30	65,64
247,97	218,3	231,76	208,6	74,47	68,49
252,56	219,8	236,26	211,6	Серия 10	
256,97	222,1	240,76	214,3	79,48	72,88
261,33	222,7	245,25	216,9	82,12	78,78
265,68	224,8	249,69	219,5	84,37	80,80
270,00	226,7	Серия 4		Серия 11	
274,29	227,0	7,53	0,1202	92,42	91,76
278,56	229,8	Серия 5		95,17	95,95
282,78	231,2	7,41	0,0246	97,49	99,13
286,98	233,4	7,70	0,278	Серия 12	
291,15	233,3	7,91	0,925	102,65	104,8
295,28	234,0	8,45	0,969	106,06	107,1
299,37	237,4	Серия 6		Серия 13	
304,03	238,0	9,51	0,635	114,40	117,6
310,50	241,4	9,95	0,641		
318,00	242,2	10,87	0,7258		

Таблица 6. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости цирконата гадолиния $Gd_2Zr_2O_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		120.65	111.0	7.52	4.30
92.43	82.55	124.34	114.4	7.89	5.04
94.84	86.75	128.03	119.2	8.37	5.55
102.98	92.78	Серия 7		9.26	5.83
106.66	97.47	160.12	149.3	10.86	4.885
Серия 2		182.28	164.5	12.57	3.856
115.66	105.1	189.71	169.5	14.02	3.453
120.54	110.6	197.19	172.4	15.40	3.341
124.20	114.2	209.87	180.7	16.77	3.466
Серия 3		214.90	183.5	18.14	4.311

208.35	179.0	219.70	185.8	19.57	5.392
213.00	181.9	224.31	188.7	22.50	8.111
217.86	184.6	228.97	191.2	24.89	10.32
222.59	186.9	233.66	194.7	27.17	12.64
227.20	190.2	238.38	197.1	29.36	14.92
231.72	192.6	243.02	200.1	31.41	16.74
236.31	194.9	247.61	202.3	33.48	19.06
240.98	197.3	252.21	203.7	35.44	20.45
245.56	199.9	270.07	211.7	37.38	22.71
250.12	202.9	274.47	212.9	39.28	24.14
254.77	205.1	278.82	214.3	41.15	25.92
268.16	211.3	287.53	218.1	43.01	27.78
277.15	213.9	291.76	218.7	44.85	29.70
310.07	224.5	304.86	222.4	46.67	31.48
325.35	229.3	311.34	225.4	48.48	33.24
332.89	230.3	318.93	227.6	50.28	35.19
340.35	232.4	341.29	231.8	52.07	37.35
Серия 4		Серия 8		53.97	38.80
186.52	166.9	123.86	112.9	55.73	41.33
194.03	171.3	128.72	118.8	57.49	42.40
205.65	176.9	132.44	121.2	Серия 10	
210.38	180.6	136.14	125.4	56.73	40.91
215.02	183.5	139.97	130.9	60.84	47.45
219.73	185.9	147.44	137.9	62.62	48.94
224.31	188.4	151.14	140.4	64.39	51.06
228.96	191.2	154.90	145.0	66.16	53.36
233.55	193.9	158.60	147.3	67.91	53.21
238.20	196.6	162.31	151.1	69.66	55.90
242.84	199.1	166.02	154.2	Серия 11	
247.41	201.4	169.73	157.6	76.93	65.43
252.22	204.3	173.45	159.7	79.93	69.29
256.73	205.3	180.89	162.5	84.42	71.98
261.23	208.2	184.95	164.9	Серия 12	
265.75	209.6	188.68	169.1	92.31	82.88
274.61	213.7	192.56	170.5	95.40	87.92
287.71	217.9	255.49	204.3	97.73	89.28
311.92	225.0	260.02	206.7	100.07	91.06
319.58	227.4	268.94	211.2	Серия 13	
342.18	232.5	286.38	216.8	59.09	43.66
Серия 5		290.62	218.3	61.59	47.38
85.32	73.41	294.83	218.7	63.49	49.02

87.77	77.06	299.01	221.2	65.38	51.80
95.17	87.94	332.84	231.2	67.26	53.01
97.64	89.91	340.17	232.3	71.00	57.25
103.23	93.09	Серия 9		73.02	61.99
Серия 6		6.61	0.418	75.32	64.10
112.09	100.8	6.83	1.65	82.32	70.61
116.95	105.9	7.13	3.10		

Таблица 7. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора $Tb_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, C_p , Дж/(моль·К).

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		48.00	35.59	187.44	173.8
5.68	6.18	50.42	38.48	190.94	176.2
5.94	6.07	52.86	41.50	194.44	178.4
6.20	5.97	55.31	44.40	197.92	180.4
6.46	5.81	57.76	47.56	201.41	182.6
6.71	5.74	60.23	50.47	204.89	184.6
6.97	5.71	62.72	53.41	208.38	186.4
7.22	5.53	65.21	56.42	211.87	188.5
7.46	5.50	67.70	59.49	215.36	190.4
7.70	5.37	70.21	62.44	218.85	192.4
7.94	5.25	72.71	65.41	222.34	194.6
8.18	5.19	75.21	68.27	225.82	196.2
8.41	5.10	77.71	71.16	229.32	197.6
8.64	5.02	80.22	74.00	232.82	199.8
8.86	4.99	82.73	76.82	236.31	201.5
9.08	4.89	85.26	79.65	239.81	203.3
9.30	4.84	87.59	82.50	243.31	204.6
9.52	4.723	Серия 2		246.80	206.2
9.73	4.742	84.45	79.22	250.29	207.8
9.94	4.679	88.05	83.28	253.78	209.2
10.38	4.619	91.63	87.34	257.28	210.6
11.04	4.512	95.20	91.24	260.78	212.0
11.71	4.489	98.78	95.07	264.28	213.5
12.38	4.473	102.35	98.92	267.77	214.9
13.04	4.481	105.92	102.6	271.27	216.1
13.70	4.565	109.49	106.2	274.77	217.2
14.36	4.667	113.06	109.8	278.26	218.8
15.02	4.805	116.63	113.3	281.75	219.6
15.68	5.007	120.19	117.2	285.24	220.8

16.35	5.194	123.75	120.5	288.73	221.9
17.02	5.425	127.32	124.5	292.21	222.8
17.69	5.719	130.88	127.6	295.69	223.9
18.34	6.034	134.44	130.9	299.16	224.9
19.02	6.380	138.00	134.4	302.62	226.1
19.71	6.720	141.56	137.4	306.08	226.9
21.03	7.596	145.11	141.2	309.51	227.7
23.06	9.004	148.65	144.1	312.97	228.3
25.15	10.64	152.20	147.4	316.42	230.2
27.28	12.53	155.74	150.3	319.85	231.3
29.44	14.69	159.28	153.1	323.32	231.3
31.65	17.00	162.81	155.7	326.77	231.9
33.89	19.40	166.34	158.8	330.23	232.9
36.18	21.89	169.87	161.4	333.67	233.3
38.49	24.50	173.39	164.5	337.12	234.6
40.84	27.18	176.92	166.5	340.56	234.9
43.20	29.89	180.43	169.3	344.00	236.1
45.59	32.68	183.94	171.8	347.43	236.7

Таблица 8. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора $Du_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, C_p , Дж/(моль·К).

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		87.68	85.31	68.09	61.95
93.81	93.46	89.74	88.30	69.75	64.24
95.86	95.95	91.79	90.81	71.62	66.51
97.92	98.40	93.85	93.34	73.71	69.00
99.98	100.9	95.91	95.87	75.77	71.77
102.65	103.5	97.97	98.41	77.84	74.78
105.93	107.1	Серия 3		79.91	77.75
109.21	110.7	5.38	0.104	81.98	80.24
112.50	114.6	5.60	0.141	84.06	82.06
115.79	118.1	5.79	0.148	86.14	84.49
119.09	121.5	5.96	0.157	Серия 5	
122.39	125.1	6.18	0.373	12.21	1.842
125.69	128.5	6.48	0.433	13.11	2.082
128.99	131.7	6.79	0.506	13.84	2.287
132.30	134.8	7.09	0.611	14.60	2.466
135.61	138.2	7.47	0.969	15.36	2.704
138.94	141.2	7.96	1.25	16.13	3.018
142.25	144.4	8.61	1.22	16.89	3.367

145.56	147.7	9.30	1.23	17.67	3.749
148.87	150.7	10.00	1.31	18.44	4.227
152.19	153.7	10.69	1.453	19.22	4.710
155.51	156.6	11.39	1.630	20.00	5.260
158.82	159.6	12.14	1.883	21.25	6.208
162.14	162.3	12.88	2.119	22.70	7.407
165.46	165.0	13.2	2.232	24.17	8.757
168.78	167.6	14.37	2.400	25.65	10.20
172.10	170.4	15.13	2.657	27.15	11.68
175.41	173.0	15.89	2.986	28.66	13.22
178.73	175.2	16.67	3.323	30.19	14.90
182.05	177.5	17.45	3.668	31.72	16.66
185.36	179.9	18.23	4.132	33.27	18.40
188.68	182.2	19.01	4.554	34.83	19.80
192.00	184.1	19.79	5.066	36.39	21.81
195.32	185.7	21.05	6.115	37.96	23.76
198.64	187.7	22.50	7.335	39.53	25.54
202.36	190.5	23.97	8.632	41.11	27.40
206.50	192.9	25.45	10.01	42.70	29.25
210.64	195.3	26.94	11.48	44.30	31.16
214.77	197.6	28.46	13.05	45.93	33.22
218.91	200.1	29.98	14.70	47.54	35.25
243.66	212.6	31.52	16.40	49.15	37.36
247.79	214.3	33.07	18.16	50.77	39.46
251.90	215.8	34.62	19.65	52.39	41.50
255.97	217.1	36.19	21.54	54.01	43.52
260.06	218.4	37.76	23.52	55.64	45.59
264.15	219.7	39.33	25.39	57.27	47.68
268.22	221.2	40.92	27.21	58.90	49.83
272.30	222.5	42.51	29.04	60.54	51.92
276.36	223.5	Серия 4		62.17	54.12
280.41	224.6	46.44	34.03	63.81	56.34
284.45	225.9	48.46	36.62	65.45	58.53
288.49	227.0	50.08	38.77	67.11	60.63
292.51	228.2	51.70	40.85	68.76	62.80
296.52	229.4	53.33	42.77	70.42	64.85
300.51	230.1	54.95	44.90	72.30	67.23
305.07	231.5	56.58	46.96	74.36	69.92
311.51	233.7	58.22	49.00	76.42	72.90
319.01	235.5	59.85	51.12	78.49	75.70
326.48	237.3	61.49	53.35	80.56	78.12

333.91	239.5	63.13	55.60	82.63	80.30
341.29	242.5	64.78	57.90	84.70	82.24
Серия 2		66.43	60.11		

Таблица 9. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора $\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		271.37	217.7	22.30	9.343
96.01	93.39	275.37	218.5	23.79	10.58
98.07	95.88	279.35	219.7	25.28	11.92
100.13	98.55	283.32	221.1	26.80	13.30
102.81	100.7	287.28	222.0	28.32	14.83
106.09	104.3	291.23	222.6	29.85	16.35
109.37	108.1	295.03	223.7	31.39	18.03
112.66	111.6	298.94	224.7	32.94	19.77
115.95	115.3	303.37	225.8	34.50	21.23
119.25	118.8	309.72	227.7	36.07	23.06
122.54	122.1	317.11	229.4	37.65	24.88
125.84	125.3	324.46	230.8	39.23	26.66
129.14	128.6	331.76	232.6	40.81	28.47
132.44	132.0	Серия 2		42.41	30.22
135.74	135.4	5.03	0.0890	44.01	31.99
139.04	138.9	5.21	0.0419	45.64	33.96
142.35	141.8	5.43	0.0196	47.26	35.88
145.65	144.6	5.61	0.0209	48.87	37.94
148.96	147.8	5.78	0.0310	50.49	39.90
152.26	151.0	5.93	0.0491	52.12	41.86
155.57	154.3	6.14	0.217	53.74	43.81
158.88	156.9	6.39	0.240	55.37	45.72
162.18	159.7	6.64	0.295	57.00	47.64
165.49	162.7	6.87	0.346	58.64	49.65
168.79	165.2	7.09	0.417	60.28	51.75
172.10	167.6	7.40	0.606	61.92	53.79
175.40	169.8	7.74	0.845	63.56	55.91
178.71	172.4	8.10	1.03	65.21	57.97
182.01	174.8	8.48	1.28	66.86	59.92
185.31	176.7	8.83	1,3	68.51	61.94
188.61	178.7	9.27	2.56	70.18	63.86
191.90	181.0	9.77	3.31	72.06	66.07
195.20	183.2	10.42	3.539	74.12	68.63

198.50	184.7	11.15	3.702	76.18	71.21
202.20	187.1	11.88	3.941	78.25	74.05
206.31	189.4	12.61	4.262	80.32	76.78
210.42	191.6	13.35	4.530	82.40	79.09
214.52	193.9	14.10	4.790	84.48	80.93
218.62	196.6	14.86	5.152	86.56	83.43
226.80	200.3	15.63	5.497	88.64	86.41
247.16	209.7	16.40	5.894	90.71	88.56
251.22	211.1	17.19	6.266	92.80	90.75
255.27	212.3	17.98	6.591	94.88	92.75
259.30	213.6	18.77	6.980	96.97	95.05
263.33	215.0	19.56	7.467	99.06	96.73
267.35	216.4	20.83	8.275		

Таблица 10. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора $\text{Er}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ZrO}_2$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		83.93	76.66	347.1	227.2
6.024	2.048	86.01	78.64	357.1	229.8
6.341	2.186	88.08	81.68	377.1	234.4
6.768	2.365	90.16	83.57	387.1	236.8
7.197	2.570	92.25	85.41	397.1	238.6
7.746	2.834	94.33	87.41	407.1	240.5
8.425	3.175	96.42	89.44	417.1	242.8
9.128	3.530	98.51	91.24	427.1	244.9
9.834	3.923	100.60	93.21	437.1	246.6
10.573	4.440	103.30	96.28	447.1	248.3
11.290	4.943	106.62	99.61	457.1	249.0
12.019	5.527	109.96	102.76	467.1	250.6
12.747	6.163	113.29	105.8	477.1	252.4
13.485	6.750	116.65	109.2	487.1	254.0
14.241	7.307	Серия 3		497.1	255.6
15.00	7.999	81.62	73.27	507.1	257.3
15.76	8.696	83.66	75.44	517.1	259.0
16.53	9.407	85.72	77.47	527.1	260.7
17.318	10.20	87.77	80.72	537.1	261.9
18.09	10.90	89.83	82.87	547.1	263.7
18.88	11.69	91.89	84.82	557.1	264.6
19.67	12.45	93.95	86.86	567.1	265.9
20.91	13.79	96.01	88.86	577.1	266.9

22.41	15.32	98.08	90.86	587.1	268.0
23.93	16.92	100.14	92.92	597.1	268.6
25.46	18.54	102.82	94.98	607.1	269.3
27.00	20.19	106.10	98.34	617.1	271.1
28.55	21.88	109.39	101.6	627.1	273.3
30.12	23.58	112.68	104.7	637.1	273.6
31.68	25.37	115.98	107.8	647.1	274.9
33.26	27.16	119.30	110.9	657.1	276.0
34.85	28.50	122.61	113.8	667.1	277.2
36.44	30.34	125.92	116.9	677.1	278.5
38.03	32.10	129.23	119.9	687.1	280.0
39.63	33.64	132.55	122.9	697.1	281.6
41.24	35.08	135.87	125.8	707.1	282.7
42.858	36.79	139.20	128.8	717.1	283.7
44.47	38.29	142.53	131.8	727.1	284.9
46.12	39.88	145.86	134.6	737.1	286.1
47.75	41.47	149.19	137.5	747.1	287.2
49.37	43.04	152.52	140.6	757.1	287.6
51.01	44.61	155.87	143.5	767.1	288.5
52.64	46.17	159.21	146.0	777.1	289.5
54.28	47.69	166.73	152.0	787.1	290.7
55.92	49.24	170.89	154.7	797.1	292.1
57.56	50.78	174.24	157.2	807.1	293.0
59.20	52.39	177.59	159.5	817.1	294.0
60.85	54.01	180.94	161.6	827.1	295.0
62.50	55.69	184.29	163.6	837.1	296.0
64.15	57.39	187.65	165.9	847.1	297.0
Серия 2		191.00	168.0	857.1	298.2
24.31	17.41	194.37	170.2	867.1	299.7
25.93	19.02	197.74	171.9	877.1	300.7
27.47	20.66	201.11	173.4	887.1	301.9
29.03	22.36	204.90	175.7	897.1	303.1
30.59	24.10	209.11	177.8	907.1	304.2
32.16	25.91	213.31	179.9	917.1	305.4
33.73	27.56	217.52	182.2	927.1	306.3
35.32	28.99	221.71	184.5	937.1	307.9
36.91	30.87	225.96	186.8	947.1	308.7
38.50	32.60	230.13	189.0	957.1	309.4
40.10	34.12	234.35	191.3	967.1	310.6
41.71	35.73	238.62	193.5	977.1	311.9
43.33	37.20	242.85	196.3	987.1	313.1

44.95	38.75	247.08	197.8	997.1	314.2
46.57	40.26	251.30	199.3	1007.1	315.3
48.20	41.83	255.51	200.9	1017.1	316.4
49.85	43.53	259.73	202.5	1027.1	317.2
51.48	45.12	263.94	203.8	1037.1	318.3
53.12	46.65	268.15	205.3	1047.1	318.8
54.55	48.18	272.36	206.6	1057.1	319.6
56.39	49.63	276.57	207.9	1067.1	320.1
58.04	51.21	280.78	209.3	1077.1	320.9
59.68	52.91	284.99	210.5	1087.1	321.6
61.33	54.56	289.19	211.6	1097.1	322.7
62.98	56.18	293.42	212.9	1107.1	323.3
64.63	57.84	297.62	213.9	1117.1	324.1
66.29	59.49	301.81	214.9	1127.1	324.8
67.95	61.15	306.70	216.6	1137.1	325.6
69.61	62.66	313.37	218.5	1147.1	326.3
71.47	64.32	321.16	220.0	1157.1	326.9
73.54	66.44	328.94	222.1	1167.1	327.6
75.61	68.58	336.72	224.0	1177.1	328.5
77.701	70.98	344.48	226.7	1187.1	329.3
79.773	73.16	Серия 4		1197.1	329.9
81.848	75.07	337.1	224.0	1207.1	330.7

Таблица 11. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора $Tm_2O_3 \cdot 2ZrO_2$, C_p , Дж/(моль·К).

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		68.19	60.50	205.89	188.0
7.21	3.18	70.70	63.61	208.77	189.3
7.36	3.23	73.20	66.62	211.65	191.5
7.56	3.30	75.70	69.49	214.53	192.7
7.76	3.37	78.20	72.47	217.42	194.4
7.96	3.44	80.71	75.49	220.30	196.0
8.16	3.54	83.23	78.19	223.15	197.8
8.36	3.61	85.75	81.14	226.02	198.7
8.56	3.69	88.28	84.07	228.90	200.3
8.76	3.72	Серия 2		231.80	202.1
8.96	3.80	82.00	78.40	234.68	203.6
9.16	3.88	85.09	82.21	237.56	205.1
9.36	3.96	88.09	85.71	240.45	206.7
9.55	4.01	91.08	89.14	243.34	207.3

9.75	4.05	94.08	91.93	246.22	209.4
9.95	4.14	97.07	95.72	249.11	210.3
10.34	4.273	100.06	98.83	251.99	211.9
10.93	4.446	103.04	101.9	254.88	212.5
11.56	4.636	106.03	105.3	257.76	213.7
12.19	4.837	109.01	108.2	260.64	215.0
12.83	5.027	111.99	111.3	263.53	215.9
13.47	5.203	114.97	114.3	266.41	217.0
14.12	5.395	117.95	117.3	269.27	217.9
14.77	5.610	120.92	120.5	272.14	219.5
15.43	5.814	123.89	123.3	275.02	219.7
16.09	6.043	126.87	126.3	277.90	221.2
16.75	6.334	129.84	129.3	280.77	222.1
17.42	6.627	132.80	132.0	283.63	223.00
18.10	6.924	135.77	135.0	286.50	223.8
18.77	7.271	138.72	137.7	289.50	224.9
19.46	7.568	141.68	140.4	292.20	225.4
20.15	7.980	144.63	143.1	295.04	226.0
21.48	8.827	147.57	145.8	297.88	227.2
23.52	10.17	150.52	148.5	300.70	228.1
25.63	11.74	153.46	151.0	303.52	228.8
27.77	13.58	156.40	153.4	306.35	229.9
29.95	15.64	159.34	156.0	309.16	230.8
32.16	17.88	162.27	158.3	311.98	231.4
34.41	20.18	165.20	160.4	314.73	231.0
36.69	22.57	168.13	162.9	317.54	232.1
39.00	25.18	171.05	165.2	320.34	232.9
41.34	27.78	173.97	167.3	323.15	233.2
43.70	30.50	176.88	169.4	325.96	234.3
46.08	33.41	179.80	171.5	328.76	234.1
48.48	36.36	182.71	173.5	331.55	234.9
50.90	39.32	185.63	175.6	334.34	235.7
53.33	42.37	188.54	177.5	337.13	236.1
55.78	45.18	191.44	179.4	339.91	237.6
58.24	48.39	194.3429	181.1	342.69	238.5
60.72	51.33	197.2334	183.2	345.44	238.8
63.20	54.37	200.1216	184.5	348.20	238.7
65.69	57.40	203.008	186.5		

Таблица 12. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора лантана-самария $\text{LaSmZr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T, K	C_p	T, K	C_p	T, K	C_p
Серия 1		68.04	63.97	207.95	197.8
5.43	0.246	70.55	67.04	210.25	198.4
5.74	0.268	73.05	70.02	212.56	199.2
5.99	0.274	75.54	73.00	214.86	200.7
6.22	0.292	78.04	76.12	217.17	201.6
6.51	0.298	80.55	78.86	219.46	202.7
6.79	0.327	83.07	81.75	221.76	203.3
7.04	0.339	85.58	84.60	224.05	205.1
7.28	0.353	88.10	87.44	226.35	206.0
7.51	0.366	Серия 2		228.65	206.4
7.74	0.371	86.14	85.52	230.95	207.2
7.95	0.382	90.98	88.13	233.24	208.5
8.14	0.393	91.10	90.93	235.53	209.5
8.33	0.409	93.46	93.35	237.83	210.7
8.52	0.416	95.81	95.89	240.13	210.7
8.70	0.420	98.17	98.25	242.42	211.9
8.88	0.433	100.53	101.2	244.72	212.5
9.06	0.444	102.89	103.3	247.01	213.8
9.23	0.471	105.25	106.3	249.30	214.4
9.40	0.484	107.62	108.6	251.60	215.5
9.56	0.502	109.98	111.1	253.89	216.5
9.72	0.514	112.34	113.3	256.19	216.7
9.87	0.537	114.70	115.7	258.49	217.3
10.02	0.5668	117.06	118.0	260.78	218.4
10.35	0.6179	119.41	120.6	263.07	219.0
10.85	0.7241	121.77	122.6	265.36	219.8
11.36	0.8310	124.13	125.4	267.65	220.7
11.88	0.9669	126.48	127.8	269.94	221.6
12.42	1.116	128.84	129.7	272.24	222.4
12.96	1.300	131.20	132.1	274.53	223.5
13.52	1.523	133.55	134.1	276.82	224.5
14.09	1.753	135.90	136.4	279.10	225.2
14.66	2.027	138.25	138.5	281.39	225.4
15.23	2.343	140.59	140.1	283.67	227.2
15.83	2.667	142.94	142.5	285.94	227.2
16.44	3.038	145.28	144.2	288.22	228.7
17.06	3.435	147.62	146.5	290.50	229.0

17.68	3.897	149.95	148.6	292.78	230.0
18.315	4.358	152.29	150.5	295.05	230.6
18.96	4.891	154.63	152.2	297.32	231.1
19.61	5.420	156.96	154.2	299.59	231.9
20.27	5.971	159.30	155.7	301.86	232.7
21.55	7.123	161.63	157.3	304.13	234.0
23.52	9.048	163.96	158.9	306.36	233.8
25.56	11.09	166.30	161.1	308.59	235.2
27.66	13.42	168.62	162.8	310.85	235.5
29.80	15.96	170.95	163.9	313.11	236.3
32.00	18.65	173.27	166.2	315.38	236.6
34.23	21.35	175.60	167.5	317.64	237.4
36.50	24.09	177.92	168.3	319.91	237.8
38.82	26.92	180.24	170.3	322.18	238.6
41.16	29.85	182.56	171.8	324.44	238.9
43.52	32.82	184.87	173.7	326.70	197.8
45.91	35.85	187.19	175.0	328.96	198.4
48.31	39.03	189.50	176.6	331.23	199.2
50.73	42.41	191.81	177.8	333.48	200.7
53.16	45.79	194.13	178.5	335.74	201.6
55.61	48.95	196.43	180.3	338.01	202.7
58.07	52.11	198.74	183.8	340.27	203.3
60.55	54.99	201.05	188.0	342.51	205.1
63.04	57.99	203.35	189.9	344.76	206.0
65.53	61.03	205.65	195.2		

Таблица 13. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора лантана-гадолиния $\text{LaGdZr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		64.59	54.69	270.27	211.9
5.56	1.47	67.09	57.64	273.13	212.8
5.77	1.45	69.60	60.64	276.0	214.3
5.99	1.44	72.10	63.45	278.81	214.9
6.19	1.42	74.61	66.11	281.64	216.5
6.37	1.39	77.12	68.93	284.46	217.3
6.55	1.37	79.64	71.77	287.27	218.5
6.73	1.35	82.16	74.64	290.07	219.6
6.90	1.35	84.68	77.53	292.88	220.4
7.07	1.35	Серия 3		295.68	220.9
7.24	1.34	83.34	75.92	298.46	222.2

7.41	1.30	86.46	79.52	301.23	223.0
7.56	1.35	89.46	83.08	303.99	224.0
7.72	1.31	92.46	86.58	306.75	225.0
7.88	1.38	95.46	89.96	309.51	226.0
8.04	1.32	98.45	93.38	312.25	226.8
8.20	1.38	101.44	96.63	314.89	227.4
8.35	1.38	104.43	99.74	317.63	228.2
8.52	1.40	107.42	102.9	320.36	228.7
8.68	1.42	110.40	106.0	323.09	229.5
8.83	1.42	113.38	109.2	325.81	230.2
8.98	1.45	116.37	112.2	328.53	231.1
9.14	1.44	119.35	115.2	331.25	232.2
9.29	1.48	122.33	117.7	333.96	232.5
9.43	1.46	125.31	120.5	336.66	233.1
9.57	1.56	128.27	123.9	339.35	233.8
9.71	1.56	131.24	126.9	342.03	234.5
9.86	1.58	134.21	128.9	344.70	235.5
9.96	1.61	137.17	131.9	347.36	236.6
10.28	1.773	140.13	134.7	Серия 4	
10.78	1.874	143.09	137.4	206.80	182.5
11.29	2.0945	146.04	140.0	210.20	184.5
11.83	2.224	148.98	142.4	212.57	185.8
12.37	2.447	151.93	144.9	215.43	186.3
12.91	2.569	154.87	147.4	218.27	188.4
13.48	2.812	157.82	149.8	221.12	189.8
14.06	3.030	160.75	152.1	223.96	191.7
14.66	3.238	163.69	154.3	226.80	192.7
15.27	3.468	166.62	156.4	229.65	194.1
15.88	3.687	169.55	158.6	232.50	195.4
16.50	3.975	172.47	160.9	235.33	196.9
17.12	4.306	175.40	162.9	238.17	198.3
17.76	4.679	178.30	164.9	241.00	199.7
18.40	5.000	181.21	167.0	243.83	201.0
19.03	5.322	184.12	168.9	246.65	202.1
19.68	5.736	187.02	170.9	249.48	203.2
21.02	6.763	189.93	172.5	252.23	204.4
22.99	8.328	192.83	174.4	255.04	205.8
25.04	10.10	195.72	176.3	257.86	206.8
27.14	11.88	198.61	177.9	260.65	207.9
29.29	14.02	201.49	179.7	263.45	209.5
31.47	16.28	204.38	181.4	266.24	210.3

33.70	18.62	207.26	182.6	269.04	211.3
35.97	20.95	210.14	183.9	271.83	212.2
Серия 2		213.02	185.7	274.61	213.5
20.48	6.443	215.89	187.2	277.39	214.7
22.72	8.229	218.77	188.6	280.17	215.8
24.75	9.819	221.65	190.5	282.93	216.7
26.84	11.62	224.49	191.4	285.69	217.5
28.97	13.71	227.36	193.1	288.45	218.4
31.15	15.93	230.24	194.5	291.20	219.8
33.37	18.23	233.12	195.9	293.95	220.7
35.63	20.58	235.98	197.3	296.57	221.4
37.92	23.03	238.85	198.9	299.30	222.7
40.25	25.61	241.72	200.1	302.03	223.90
42.60	28.26	244.59	201.4	304.74	224.9
44.98	31.00	247.47	202.5	307.46	225.6
47.38	33.90	250.33	203.7	310.17	226.4
49.79	36.99	253.18	205.2	312.88	226.9
52.22	40.14	256.05	206.2	315.59	228.0
54.67	43.17	258.90	207.6	318.29	228.5
57.13	46.22	261.76	208.6	321.30	228.9
59.60	49.15	264.61	209.6		
62.09	51.77	267.47	210.9		

Таблица 14. Экспериментальные данные по изобарной теплоемкости твердого раствора лантана-диспрозия $\text{LaDyZr}_2\text{O}_7$, C_p , Дж/(моль·К).

T , К	C_p	T , К	C_p	T , К	C_p
Серия 1		7.23	0.5363	159.31	157.5
5.11	0.5122	7.39	0.5394	161.93	159.5
5.32	0.4727	7.55	0.5232	164.58	161.7
5.52	0.4599	7.71	0.5404	167.21	163.8
5.71	0.4813	7.86	0.5406	169.83	165.7
5.91	0.4880	8.02	0.5333	172.45	168.0
6.09	0.4975	8.17	0.5423	175.08	169.8
6.27	0.5053	8.32	0.5400	177.71	171.7
6.45	0.5154	8.46	0.5613	180.34	173.6
6.64	0.5202	8.61	0.5708	182.97	175.5
6.80	0.5178	8.76	0.5857	185.60	177.5
6.97	0.5255	8.88	0.6079	188.24	179.1
7.14	0.5255	9.02	0.6185	190.87	180.9
7.30	0.5380	9.17	0.6387	193.51	182.6

7.50	0.5304	9.31	0.6513	196.15	184.2
7.68	0.5370	9.46	0.6763	198.79	186.0
7.83	0.5432	9.60	0.7037	201.43	187.6
7.98	0.5482	9.75	0.7211	204.08	189.2
8.14	0.5524	9.89	0.7374	206.79	191.0
8.29	0.5530	10.03	0.7615	209.47	192.4
8.44	0.5631	10.34	0.8199	212.11	193.8
8.60	0.5780	10.83	0.9174	214.78	195.2
8.77	0.6006	11.34	1.060	217.4	196.8
8.91	0.6161	11.85	1.210	220.12	198.5
9.05	0.6364	12.38	1.363	222.81	199.8
9.19	0.6429	12.93	1.535	225.49	201.3
9.33	0.6739	13.48	1.735	228.19	202.7
9.47	0.6942	14.02	1.942	230.89	205.2
9.61	0.7114	14.60	2.218	233.59	206.7
9.76	0.7365	15.19	2.477	236.31	206.9
9.90	0.7615	15.79	2.781	239.03	208.2
10.05	0.7841	16.40	3.110	241.76	209.4
10.33	0.8449	17.02	3.450	244.49	210.9
10.82	0.9402	17.65	3.829	247.24	211.5
11.33	1.083	18.29	4.229	250.10	213.2
11.85	1.215	18.94	4.644	252.86	213.5
12.38	1.391	19.59	5.094	255.64	215.5
12.93	1.560	20.26	5.580	258.40	216.7
13.49	1.753	21.54	6.504	261.20	217.6
14.05	1.990	23.51	8.105	263.99	219.2
14.63	2.252	25.56	9.853	266.78	220.2
15.23	2.521	27.66	11.87	269.59	220.4
15.84	2.796	29.80	14.06	272.39	222.5
16.44	3.150	31.99	16.50	275.20	223.3
17.07	3.499	34.23	18.83	278.02	224.4
17.70	3.856	36.51	21.33	280.85	226.3
18.33	4.262	38.81	23.90	Серия 4	
18.98	4.661	41.14	26.61	288.42	228.7
19.62	5.105	43.51	29.34	291.72	230.2
20.28	5.604	45.89	32.30	294.55	230.7
21.57	6.549	48.29	35.40	297.39	232.4
23.55	8.151	50.70	38.67	300.22	233.3
25.60	9.883	53.13	42.21	303.64	234.6
27.69	11.90	55.58	46.14	307.27	235.9
29.83	14.18	58.02	49.80	310.91	237.3

32.02	16.56	60.50	52.99	314.53	238.5
34.27	18.89	62.99	56.15	318.14	239.7
36.54	21.41	65.49	58.53	321.74	241.1
38.85	23.95	68.00	60.98	325.33	242.6
41.18	26.68	70.52	63.52	328.90	243.6
43.55	29.46	73.03	66.44	332.47	244.8
45.93	32.31	Серия 3		336.03	246.0
48.33	35.52	81.61	76.48	339.57	247.1
50.75	38.84	84.75	80.26	343.11	248.3
53918	42.27	87.27	83.20	346.63	249.6
55962	46.17	89.79	86.17	Серия 5	
58.07	49.79	92.31	89.04	223.45	200.4
60.54	53.09	94.84	91.97	226.14	201.7
63.03	56.01	97.37	95.25	228.83	203.7
65.53	58.63	99.91	97.78	231.54	204.5
68.05	61.03	102.45	100.5	234.25	206.2
70.57	63.76	104.99	103.4	237.04	206.9
73.07	66.54	107.54	106.4	239.77	208.5
75.58	69.36	110.09	109.0	242.45	209.9
78.08	72.37	112.65	111.9	245.23	210.9
80.60	75.21	115.21	114.6	247.97	211.7
83.12	78.26	117.78	117.3	250.84	213.3
85.66	81.14	120.35	119.9	253.60	214.6
Серия 2		122.94	122.8	256.37	215.6
5.01	0.502	125.52	125.6	259.14	216.6
5.14	0.496	128.10	128.4	261.91	218.0
5.33	0.480	130.69	130.8	264.70	219.5
5.52	0.457	133.28	133.3	267.49	220.3
5.71	0.465	135.87	136.1	270.29	221.4
5.90	0.473	138.46	138.5	273.09	222.3
6.07	0.503	141.06	141.1	275.89	223.7
6.24	0.502	143.66	143.6	278.70	224.9
6.42	0.508	146.26	146.6	281.52	226.2
6.59	0.518	148.87	148.4	284.34	227.7
6.75	0.509	151.47	150.6	287.18	228.3
6.92	0.523	154.08	153.0	290.04	229.4
7.07	0.533	156.69	155.2		