

Взаимодействие оксида циркония с оксидом самария при температуре 1500 °С

Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк,
В. С. Городов, К. А. Черкасова, В. О. Згуровец

Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из азотнокислых растворов выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. В работе использовали рентгенофазовый и микроструктурный анализы. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы $Sm_2Zr_2O_7$.

Системы с оксидами циркония и самария являются весьма перспективными в качестве альтернативных материалов для разработки теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1]. Фазовые соотношения в бинарной системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ исследованы в работах [1, 2—19]. Для указанной системы характерно образование областей твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Упорядоченная фаза $Sm_2Zr_2O_7$ в системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ обнаружена в работах [1, 2—9, 15—19]. Цирконат самария существует только при относительно низких температурах ~2025 [2, 4] и 1920 °С [6], однако, согласно данным работы [3], эта температура намного выше ~2400 °С. Ликвидус системы характеризуется наличием одной эвтектической точки $L \rightleftharpoons F + X$ (2190 °С, 75% (мол.) Sm_2O_3). Две другие реакции, $X \rightleftharpoons F + H$ и $A \rightleftharpoons F + B$, были обнаружены при 2100 и 1900 °С соответственно. Возможная реакция $H \rightleftharpoons F + A$ определена приблизительно [2]. Границы фазовых полей также определены неоднозначно. Так, область гомогенности фазы типа пирохлора составляет 23—43% (мол.) Sm_2O_3 при 1450 °С [3]. Граница твердых растворов на основе фазы типа флюорита и двухфазной области ($F + Py$) в области с высоким содержанием ZrO_2 составляет 25% (мол.) Sm_2O_3 при 1900 °С [5]. Протяженность области твердых растворов на основе фазы типа пирохлора установлена от 38,5 до 55% (мол.) Sm_2O_3 при 1500 °С [9]. Двухфазное поле ($F + Py$) в области 55% (мол.) Sm_2O_3 найдено в работе [9], однако в области, богатой ZrO_2 , двухфазное поле не обнаружено. Точка плавления для состава с 50% (мол.) Sm_2O_3 установлена при 2497 ± 10 °С [6]. В области с высоким содержанием ZrO_2 определены координаты эвтектоидной точки, отвечающей моноклинно-тетрагональному превращению $M \rightarrow T$ ZrO_2 в соответствии с реакцией $\langle M-ZrO_2 \rangle + \langle F-ZrO_2 \rangle \rightleftharpoons \langle T-ZrO_2 \rangle$ при 865 °С и 1,5% (мол.) Sm_2O_3 [7].

Диаграмма состояния указанной системы изучена не в полном объеме, содержит противоречивые данные о координатах неинвариантных точек, протяженности границ фазовых полей, в некоторых случаях нарушается

© Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк, В. С. Городов,
К. А. Черкасова, В. О. Згуровец, 2008

правило фаз Гиббса. Поэтому изучение фазовых равновесий в двойной системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ является актуальным и требует дополнительных исследований.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксида циркония с оксидом самария при температуре 1500 °С.

В качестве исходных веществ использовали цирконил азотнокислый $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Sm_2O_3 марки СмО-Е с содержанием основного компонента не менее 99,99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5% (мол.) из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливании при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали двухступенчатой термообработке: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (3616 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Скорость сканирования составляла 1—4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15-80^\circ$. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTIC, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы.

Микроструктуру изучали на шлифах отожженных образцов с использованием данных локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного на установке Superprobe-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) в обратно отраженных электронах (BSE), во вторично отраженных электронах (SE), в характеристическом излучении, а также результатов рентгеноспектрального анализа. Состав образцов контролировали, применяя спектральный и химический анализы выборочно.

По полученным результатам с учетом литературных данных построена диаграмма состояния системы $ZrO_2-Sm_2O_3$ (рис. 1). Исходный химический и фазовый составы образцов, отожженных при 1500 °С, периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

В системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ при 1500 °С обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , моноклинной (В) модификации Sm_2O_3 и упорядоченной фазы, кристаллизующейся в кубической структуре типа пирохлора $Sm_2Zr_2O_7$ (Py). Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости периодов решетки образующихся фаз (рис. 2). Характерные микроструктуры некоторых образцов, находящихся в различных фазовых полях диаграммы состояния системы $ZrO_2-Sm_2O_3$, представлены на рис. 3. В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях модификация Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации М- ZrO_2 . Растворимость Sm_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика и составляет 0,5% (мол.).

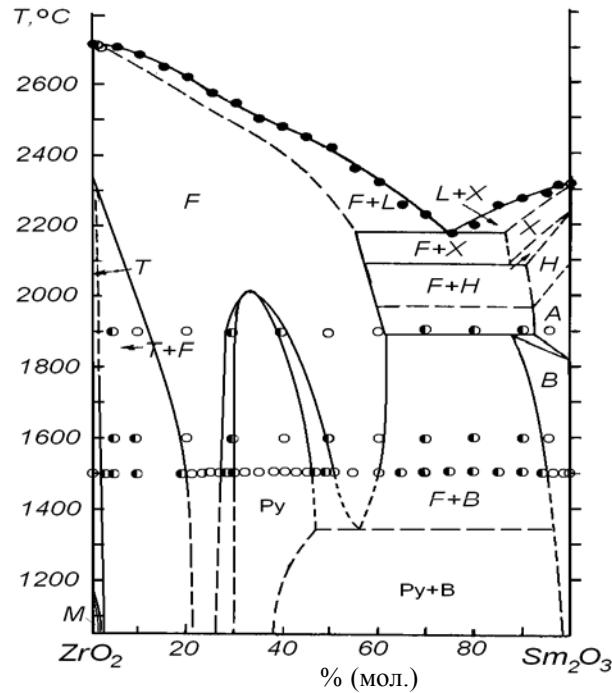


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $ZrO_2-Sm_2O_3$: ● — ликвидус и солидус по данным работы [2]; ○ — однофазные, ◐ — двухфазные образцы по данным настоящего исследования.

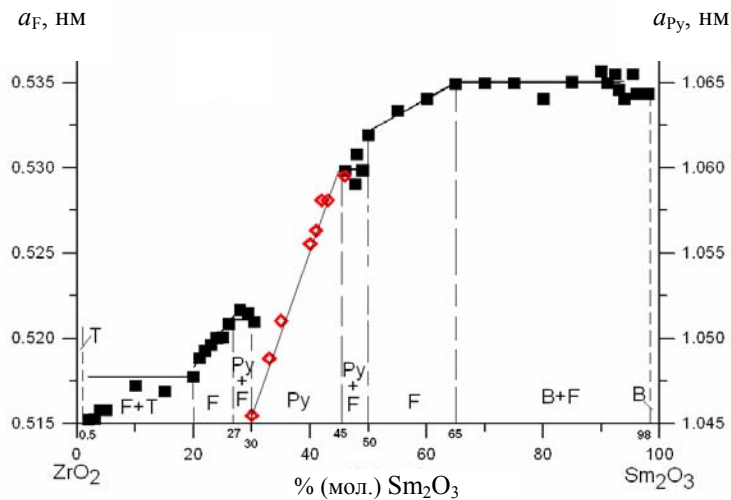


Рис. 2. Концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток твердых растворов типа флюорита (F, ■) и фазы $Sm_2Zr_2O_7$ (Py, ◊) в системе $ZrO_2-Sm_2O_3$ после отжига образцов при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

В соответствии с данными РФА (таблица) по изменению концентрационной зависимости периодов кристаллической решетки твердых растворов

Фазовый состав и периоды кристаллических решеток фаз после отжига образцов системы $ZrO_2-Sm_2O_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 150 ч (по данным РФА)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав	Периоды кристаллических решеток фаз, нм ($a \pm 0,0002$)					
ZrO ₂	Sm ₂ O ₃		<F>	Py				
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	100		—	—	1,3925	0,3632	0,8680	90,4
1	99		—	—	1,3968	0,3648	0,8680	88,1
2	98	 + <F>сл.	0,5344	—	1,3897	0,3630	0,8679	90,1
3	97	 + <F>сл.	0,5344	—	1,3961	0,3421	0,9745	84,3
4	96	 + <F>сл.↑	0,5344	—	1,4039	0,3471	0,8260	85,0
5	95	 + <F>сл.↑	0,5333	—	1,3997	0,3767	0,8073	89,0
6	94	 + <F>сл.↑	0,5341	—	—	—	—	—
7	93	 + <F>	0,5346	—	1,4057	0,3453	0,8230	84,4
8	92	 + <F>	0,5333	—	1,4013	0,3584	0,8729	85,7
9	91	 + <F>	0,5350	—	1,4229	0,3115	0,8594	78,7
10	90	 + <F>	0,5356	—	1,4029	0,3423	0,8695	84,1
15	85	 + <F>↑	0,5350	—	1,4001	0,3469	0,8686	84,2
20	80	 + <F>↑	0,5341	—	1,4057	0,3453	0,8230	84,4
25	75	 + <F>↑	0,5349	—	—	—	—	—
30	70	 + <F>↑	0,5349	—	—	—	—	—
35	65	сл. + <F>осн.	0,5349	—	—	—	—	—
40	60	<F>	0,5341	—	—	—	—	—
45	55	<F>	0,5333	—	—	—	—	—
50	50	<F>	0,5319	—	—	—	—	—
51	49	<F> + Py	0,5299	—	—	—	—	—
52	48	<F> + Py	0,5308	—	—	—	—	—
53	47	<F>сл. + Py осн.	0,5336	—	—	—	—	—
54	46	<F>сл.↓↓ + Py осн.	0,5298	—	—	—	—	—
55	45	Py	—	1,0667	—	—	—	—
57	43	Py	—	1,0581	—	—	—	—

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
58	42	Py	—	1,0581				
59	41	Py	—	1,0563		—	—	—
60	40	Py	—	1,0555		—	—	—
65	35	Py	—	1,0510		—	—	—
67	33	Py	—	1,0488		—	—	
70	30	Py↓ + <F>	0,5222	1,0454		—	—	—
71	29	Py↓↓ + <F>	0,5229	—	—	—	—	—
72	28	Py сл.↓ + <F>осн.	0,5217	—	—			—
73	27	Py сл.↓↓ + <F>осн	—	—	—	—		—
74	26	<F>	0,5208	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0,5200	—	—	—	—	—
76	24	<F>	0,5200	—	—		—	—
77	23	<F>	0,5196		—	—	—	—
78	22	<F>	0,5193	—	—	—	—	—
79	21	<F>	0,5188	—	—	—	—	—
80	20	<F>осн. + <T>*сл	0,5178	—	—		—	—
85	15	<F>осн. + <T>*сл	0,5169	—	—	—	—	—
90	10	<F>осн. + <T>*↑	0,5158	—	—	—	—	—
95	5	<F> + <T>*↑	0,5158	—	—	—	—	—
96	4	<F> + <T>*↑	0,5158	—	—	—	—	
97	3	<F>↓ + <T>*↑	0,5153	—	—	—	—	
98	2	<F>↓ + <T>*↑	0,5152	—	—	—	—	
99	1	<F>сл.↓↓ + <T>*осн	—	—	—	—	—	
99,5	0,5	<T>*	—	—	—	—	—	—
100	0	<T>*	—	—	—	—	—	—

* При заданных условиях ($T = 1500$ °C, 150 ч, на воздухе) модификация T-ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование модификации M-ZrO₂. Обозначения фаз: , <M> — твердые растворы на основе соответственно тетрагональной и моноклинной модификаций ZrO₂; <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита CeO₂; Py — упорядоченная фаза Sm₂Zr₂O₇ типа пирохлора; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑, ↓ — содержание фазы соответственно увеличивается и уменьшается.

на основе фазы типа флюорита определены границы двухфазной области (T + F), которая простирается от 0,5 до 20% (мол.) Sm₂O₃ (см. рис. 2).

Микроструктура двухфазной области (F + T) представлена на рис. 3, а—в. В образце, содержащем 98% (мол.) ZrO_2 , 2% (мол.) Sm_2O_3 , матрицу составляют анизотропные серые зерна $\langle T-ZrO_2 \rangle$ размером 0,4—2,5 мкм. Следующая изотропная фаза $\langle F-ZrO_2 \rangle$ проявляется в виде более темных, достаточно редких неоднородных включений. С увеличением концентрации Sm_2O_3 количество F-фазы растет, постепенно изменяется морфология образцов, две структурные составляющие более четко различаются по контрасту. Микроструктура образца 90% (мол.) ZrO_2 —10% (мол.) Sm_2O_3 характеризуется увеличением содержания кубической фазы типа флюорита $\langle F-ZrO_2 \rangle$ и наличием трещин по границам зерен, возникающих вследствие значительного изменения объема в результате мартенситного тетрагонально-моноклинного превращения ($M \rightleftharpoons T$). Матрицу составляют темные зерна $\langle F-ZrO_2 \rangle$ (рис. 3, б). Микроструктура образца, содержащего 80% (мол.) ZrO_2 , 20% (мол.) Sm_2O_3 , определяет границу твердого раствора со структурой типа флюорита и свидетельствует о том, что он кристаллизуется как двухфазный. Темная фаза F составляет матрицу, светлая фаза T присутствует в явно меньшем количестве (рис. 3, в). Микроструктурные исследования согласуются с данными РФА (таблица).

Область твердых растворов на основе флюорита претерпевает разрыв в температурном и концентрационном интервале существования соединения $Sm_2Zr_2O_7$ (Py). Границы области гомогенности F-фазы при 1500 °C составляют 35—51 и 73—79% (мол.) ZrO_2 . Период a кристаллических решеток твердых растворов возрастает от 0,5319 до 0,5349 и от 0,5178 до 0,5217 нм (см. рис. 2, таблицу). Наличие двух областей гомогенности кубического твердого раствора типа флюорита подтверждено микроструктурными исследованиями. Микроструктура, характерная для $\langle F-ZrO_2 \rangle$, представлена на рис. 3, г. Области гомогенности F-фазы отделены узкими двухфазными полями (F + Py) от поля твердых растворов на основе упорядоченной фазы $Sm_2Zr_2O_7$ со структурой типа пирохлора. На дифрактограммах образцов, содержащих 70—73% (мол.) ZrO_2 и 51—54% (мол.) ZrO_2 , выявлены линии пирохлора (Py) и твердых растворов типа флюорита (F). С увеличением концентрации Sm_2O_3 от 46 до 49% (мол.) интенсивность сверхструктурных пиков пирохлора постепенно растет, а для образцов с 30, 29, 28 и 27% (мол.) Sm_2O_3 — снижается. Кроме того, наблюдается тенденция расширения протяженности гетерогенной двухфазной области (Py + F) с увеличением содержания оксида самария. Характерная микроструктура двухфазной области (Py + F) приведена на рис. 3, д, е. Образец состава 71% (мол.) ZrO_2 —29% (мол.) Sm_2O_3 содержит две структурные составляющие. Согласно данным растровой электронной микроскопии, микроструктура образца представлена матричными светлыми зернами размером 12,5—0,8 мкм. В границах зерен содержится вторая мелкозернистая фаза размером 0,1—0,4 мкм. Качественный микрорентгеноспектральный анализ подтверждает присутствие этих двух фаз и свидетельствует о том, что межзеренная темная фаза обогащена цирконием и, следовательно, может являться фазой F- ZrO_2 . Матричная светлая фаза обогащена самарием и цирконием. По этим данным ее можно

идентифицировать как фазу $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py). С увеличением содержания ZrO_2 количество F-фазы растет (рис. 3, д).

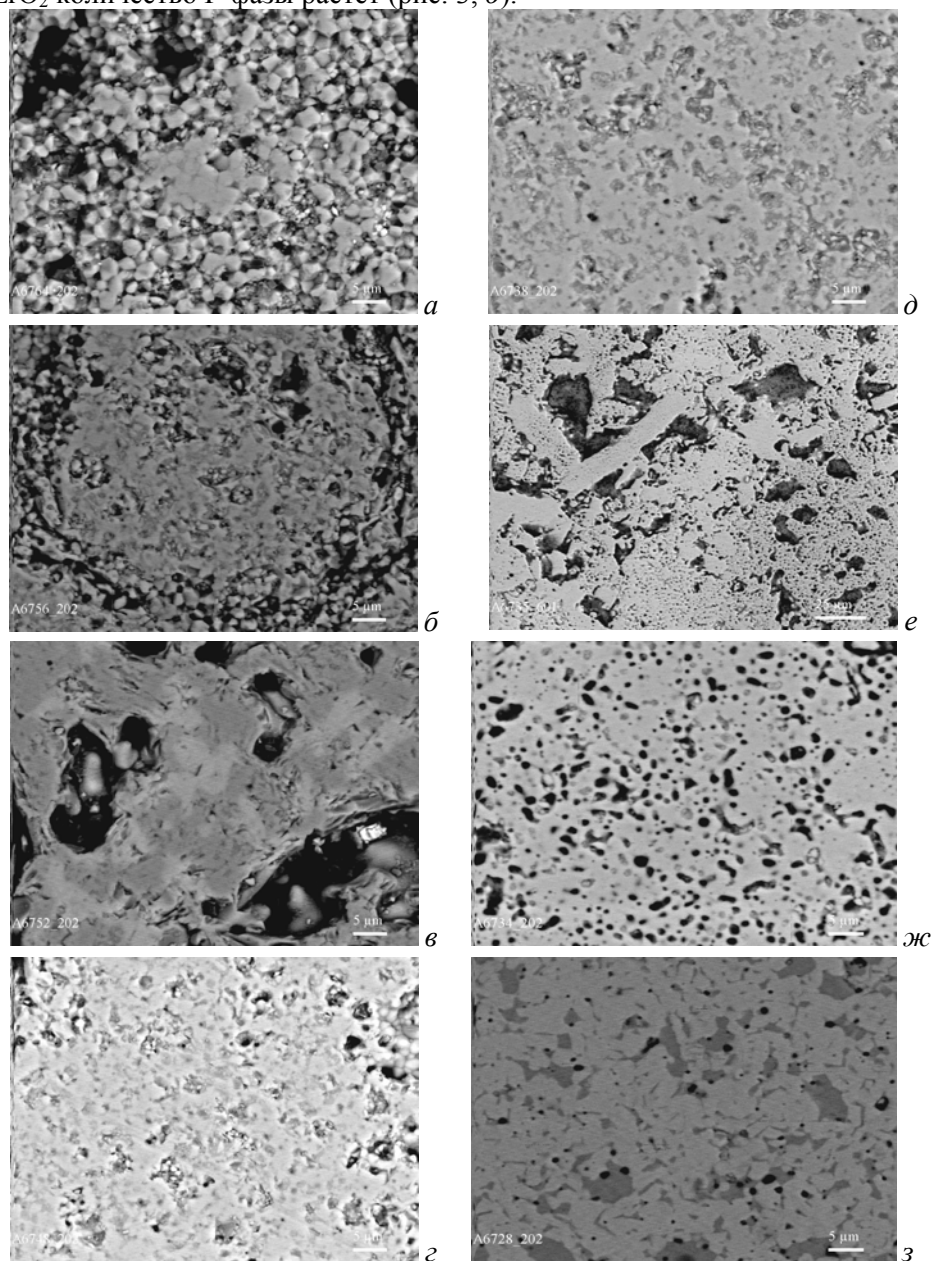


Рис. 3. Микроструктура образцов системы $\text{ZrO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ после отжига при 1500 °С: *а* — 98% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}2\%$ (мол.) Sm_2O_3 , $\langle\text{F}\rangle\downarrow + \langle\text{T}\rangle^*\uparrow$, BEI, $\times 2000$; *б* — 90% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}10\%$ (мол.) Sm_2O_3 , $\langle\text{F}\rangle$ осн. + $\langle\text{T}\rangle^*\uparrow$, BEI, $\times 2000$; *в* — 80% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}20\%$ (мол.) Sm_2O_3 , $\langle\text{F}\rangle$ осн. + $\langle\text{T}\rangle^*\text{сл.}$, BEI, $\times 2000$; *г* — 78% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}22\%$ (мол.) Sm_2O_3 , $\langle\text{F-ZrO}_2\rangle$, BEI, $\times 2000$; *д* — 73% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}27\%$ (мол.) Sm_2O_3 , Py сл. + $\langle\text{F-ZrO}_2\rangle$ осн., BEI, $\times 2000$; *е* — 71% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}29\%$ (мол.) Sm_2O_3 , Py + $\langle\text{F-ZrO}_2\rangle$, BEI, $\times 600$, светлая дырчатая матрица — Py, темные включения — $\langle\text{F-ZrO}_2\rangle$, черное — поры; *ж* — 67% (мол.) $\text{ZrO}_2\text{—}33\%$ (мол.) Sm_2O_3 , $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py), BEI, $\times 2000$; *з* — 10% (мол.)

ZrO₂—90% (мол.) Sm₂O₃, <B-Sm₂O₃> + <F-ZrO₂>, ВЕI, ×2000, светлые зерна — <B-Sm₂O₃>, темные — <F-ZrO₂>, черное — поры.

Границы протяженности области гомогенности цирконата самария составляют 30—45% (мол.) Sm₂O₃ (1500 °С). Период *a* кубической решетки твердых растворов Sm₂Zr₂O₇ возрастает от 1,0488 нм для состава 67% (мол.) ZrO₂—33% (мол.) Sm₂O₃ до 1,0667 нм для состава 55% (мол.) ZrO₂—45% (мол.) Sm₂O₃ (см. рис. 2, таблицу). С уменьшением температуры область гомогенности твердых растворов на основе фазы пироклора постепенно расширяется и достигает максимальной величины вблизи эвтектоида, где ожидается реакция между фазами флюорита и пироклора с В-формой оксида самария по схеме F-ZrO₂ ⇌ Sm₂Zr₂O₇ + В-Sm₂O₃ (см. рис. 1). Характерная микроструктура для однофазной области Py показана на рис. 3, ж. Микроструктура образцов 67% (мол.) ZrO₂—33% (мол.) Sm₂O₃ и 65% (мол.) ZrO₂—35% (мол.) Sm₂O₃ представлена крупными и мелкими (0,1—41,7 мкм) зернами с высокой внутриверной пористостью. Микрорентгеноспектральный анализ показал, что образец однофазен, все элементы (Zr, Sm) распределены равномерно по исследуемой поверхности. Это согласуется с данными РФА (таблица) и свидетельствует об образовании твердого раствора на основе упорядоченной фазы Sm₂Zr₂O₇ (Py).

Образцы составов 2% (мол.) ZrO₂—98% (мол.) Sm₂O₃ и 35% (мол.) ZrO₂—65% (мол.) Sm₂O₃ определяют границы двухфазной области (В + F). Микроструктура последней представлена на рис. 3, з. В образце состава 10% (мол.) ZrO₂—90% (мол.) Sm₂O₃ четко выявляются обе фазы в виде светлых зерен полиэдрической формы размером 0,4—5 мкм и темных зерен неизометричной формы с размером по длине 0,3—7,5 мкм. По данным качественного микрорентгеноспектрального анализа можно сделать заключение, что светлая фаза обогащена самарием и соответствует твердому раствору на основе <B-Sm₂O₃>. Темная фаза содержит больше циркония, следовательно, представляет собой твердый раствор на основе <F-ZrO₂>.

Область гомогенности <B-Sm₂O₃> невелика. Согласно данным РФА, в образце состава 2% (мол.) ZrO₂—98% (мол.) Sm₂O₃ наблюдали еще следы F-фазы. Растворимость ZrO₂ в В-модификации Sm₂O₃ составляет ~2% (мол.). Периоды кристаллической решетки В-фазы изменяются от *a* = 1,3925, *b* = 0,3632, *c* = 0,8680 нм, γ = 90,42 для чистого Sm₂O₃ до *a* = 1,3897, *b* = 0,3630, *c* = 0,8679 нм, γ = 90,10 для предельного состава твердого раствора.

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе ZrO₂—Sm₂O₃ при 1500 °С. Для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. При 1500 °С найдены области твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической со структурой типа флюорита (F) модификаций ZrO₂, моноклинной (В) модификации Sm₂O₃, а также упорядоченной фазы типа пироклора Sm₂Zr₂O₇ (Py).

1. Chong Wang, Matsvei Zinkevich and Fritz Aldinger. Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ZrO₂—SmO_{1.5} system // J. Amer. Ceram. Soc. — 2007. — **90**, No. 7. — P. 2210—2219.
2. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia—oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Internat. Hautes Temp. et Refract. — 1971. — **8**. — P. 161—180.

3. *Perez M., Jorba Y.* Contribution a l'etude des systems zircone—oxides de terres rares // Annual. Chim. — 1962. — 7, No. 7—8. — P. 479—511.
4. *Rouanet A., Foex M.* Study at high temperature of systems formed by zirconia with samarium and gadolinium sesquioxides // C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. — 1968. — 267, No. 15. — P. 873—876.
5. *Гавриш А. М., Алексеенко Л. С., Тарасова Л. А., Орехова Г. П.* Структура и некоторые свойства твердых растворов в системах $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Sm, Dy$) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1981. — 17. — С. 1541—1544.
6. *Зоз Е. И., Фомичев Е. Н., Калашиник А. А., Елисеева Г. Г.* О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов РЗЭ // Журн. неорган. химии. — 1982. — 27, № 1. — С. 95—99.
7. *Andrievskaya E. R., Lopato L. M.* Influence of composition on the T → M transformation in the systems $ZrO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu$) // J. Mater. Sci. — 1995. — 36, No. 10. — P. 2591—2596.
8. *Katamura J., Seki T., Sakuma T.* The cubic-tetragonal phase equilibria in the $ZrO_2-R_2O_3$ ($R = Nd, Sm, Gd, Y$) // J. Phase Equilibria. — 1995. — 16, No. 4. — P. 315—319.
9. *Tabira Y., Withers R. L.* Structure and crystal chemistry as a function of composition across the wide range nonstoichiometric $(1-\epsilon)ZrO_2-\epsilon SmO_{1.5}$ ($0,38 < \epsilon < 0,55$), oxide pyrochlore system // J. of Solid State Chem. — 1999. — 148. — P. 205—214.
10. *Wang Ch.* Experimental and computational phase studies of the ZrO_2 -based systems for thermal barrier coatings // Ph. D. Thesis, University of Stuttgart, 2006.
11. *Стегний А. И., Шевченко А. В., Лопато Л. М. и др.* Термический анализ окислов с использованием солнечного нагрева // Докл. АН УССР. Сер. А. — 1979. — № 6. — С. 484—489.
12. *Lefevre J.* Some structural modifications of fluorite-type phase in the systems based on ZrO_2 or HfO_2 // Annual. Chem. — 1963. — 8, No. 1—2. — P. 254—256.
13. *Klee W. E., Weitz G.* Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series $Re_2Ti_2O_7$, $Re_2Zr_2O_7$ and $Re_2Hf_2O_7$ // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1969. — 31, No. 8. — P. 2367—2372.
14. *Michel D., Rouaux Y., Perez M., Jorba Y.* Ceramic eutectics in the system $ZrO_2-Ln_2O_3$ (Ln — lanthanide): Unidirectional solidification, microstructural and crystallographic characterization // J. Mater. Sci. — 1980. — 15. — P. 61—66.
15. *Kazuo Sh., Masahiro M., Koji K., Osamu S.* Oxygen-ion conduction in the $Sm_2Zr_2O_7$ pyrochlore phase // J. Amer. Ceram. Soc. — 1979. — 62. — P. 538—539.
16. *Barry E. S., William B.* White characterization of anion disorder in zirconate $A_2B_2O_7$ compounds by raman spectroscopy // Ibid. — 1979. — 62. — P. 468—469.
17. *Глушкова В. Б., Сазонова Л. В.* Влияние добавок редкоземельных окислов на полиморфизм двуокиси циркония // Химия высокотемпературных материалов. — Л.: Наука, 1967. — С. 83—90.
18. *Портной К. И., Тимофеева Н. И., Салибеков С. Е.* Синтез и исследование сложных оксидов и циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1972. — 8, № 2. — С. 406—408.
19. *Faucher M., Caro P.* Ordre et desordre dans certains composes du type pyrochlore // J. Solid State Chem. — 1975. — 12, No. 1—2. — P. 1—11.