

УДК 544-971;666.76-4

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$

© 2019 г. В. А. Ворожцов, А. Л. Шилов, В. Л. Столярова*

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7–9, Санкт-Петербург, 190034 Россия
*e-mail: v.stolyarova@spbu.ru

Поступило в Редакцию 15 ноября 2018 г.

После доработки 15 ноября 2018 г.

Принято к печати 21 ноября 2018 г.

Данные о термодинамическом описании системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, определенные методом высокотемпературной масс-спектрометрии при 2500 К, обсуждаются с использованием статистико-термодинамической теории Баркера–Гуггенгейма и эмпирического подхода Редлиха–Кистера для рассмотрения достоверности и возможности дальнейшей интерпретации найденных значений. Проведено сопоставление результатов, полученных на основе указанных подходов, с целью наиболее достоверной оптимизации найденных ранее значений избыточной энергии Гиббса в рассматриваемой системе.

Ключевые слова: термодинамика, моделирование, высокотемпературная масс-спектрометрия, керамика на основе HfO_2

DOI: 10.1134/S0044460X19030181

Система $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ перспективна для создания материалов высшей огнеупорности в различных высокотемпературных технологиях. Сочетание оксида гафния и оксидов редкоземельных элементов позволяет разрабатывать формы и стержни для усовершенствования методик литья лопаток газотурбинных двигателей из современных жаропрочных сплавов [1–3]. Системы на основе стабилизированного оксидами редкоземельных элементов оксида гафния применяются также для создания термобарьерных покрытий с низкой теплопроводностью [4–6] и материалов для ядерной промышленности [2, 3]. При высоких температурах получения и применения керамики на основе системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ может наблюдаться селективный переход Gd_2O_3 и Y_2O_3 в газовую фазу, что, как правило, приводит к изменению химического и фазового состава и потере эксплуатационных свойств материалов. Поэтому очевидна целесообразность изучения термодинамических свойств системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, которые в дальнейшем могут быть использованы для прогнозирования фазовых равновесий и диапазонов концентраций в исследуемой системе, сохраняющих термическую стабильность при температурах эксплуатации.

Термодинамические свойства системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, а также соответствующих бинарных систем $Gd_2O_3-Y_2O_3$, $Gd_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$ изучены ранее методом высокотемпературной масс-спектрометрии [7–10], и найдены концентрационные зависимости термодинамических свойств, в частности избыточных энергий Гиббса (ΔG^E), при температурах от 2500 К.

Нами проведена оптимизация полученных ранее значений термодинамических свойств системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ в рамках решеточной модели Баркера–Гуггенгейма [11] при 2500 К. Как было установлено ранее [12], термодинамические свойства, оптимизированные в рамках теории Баркера–Гуггенгейма на основе величин ΔG^E в системе $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ и на основе значений ΔG^E в соответствующих бинарных системах $Gd_2O_3-Y_2O_3$, $Gd_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$, находятся в удовлетворительном соответствии, при этом относительное отклонение полученных значений ΔG^E не превышает 30%. Это позволило использовать при дальнейшем рассмотрении только результаты оптимизации термодинамических свойств системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ на основе соответствующих характеристик в бинарных системах.

Квазихимическая решеточная модель, как и любая другая, включает ряд исходных допущений, которые могут существенно ограничивать возможную степень интерполяции экспериментальных данных. Следовательно, целесообразно сопоставление термодинамических свойств, оптимизированных на основе теории Баркера–Гуггенгейма [11], с результатами аппроксимации экспериментально полученных термодинамических характеристик степенной функцией, связанной с концентрациями компонентов в исследуемой системе. Представленная графически, например в виде линий постоянных значений избыточных энергий Гиббса в треугольнике Гиббса–Розебома, указанная аппроксимирующая функция обобщает результаты эксперимента и позволяет оценить степень соответствия экспериментальных данных и расчетов, основанных на модельных представлениях.

В качестве метода аппроксимации значений избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 нами выбран подход, предложенный Редлихом и Кистером [13], широко используемый для обработки и анализа экспериментальных данных в многокомпонентных системах [14].

В работе [13] анализировали экспериментальные результаты, определенные для растворов органических веществ при температурах не выше 353 К, для которых характерно получение величин температуры с погрешностью 0.1 К, а величин давлений и мольных долей компонентов в паре с погрешностями не более 0.05 и 0.2 отн% соответственно. Авторы подчеркивали, что применение полиномов степени выше первой в уравнении (1) имеет смысл только для обработки очень достоверных измерений. Применение подхода Редлиха–Кистера для рассмотрения экспериментальных результатов, найденных при температурах выше 2000 К, как в случае системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 при 2500 К [7], может столкнуться со значительными трудностями, так как погрешность определения температуры достигает 10 К, а относительная погрешность определения парциальных давлений молекулярных форм пара и активностей компонентов может составлять 15%.

Нами проведено сопоставление потенциальных возможностей традиционно используемого алгебраического представления Редлиха–Кистера с результатами моделирования в рамках теории Баркера–Гуггенгейма [11] в трехкомпонентной системе Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 на основе термодина-

мических данных для составляющих ее бинарных систем Gd_2O_3 – Y_2O_3 , Gd_2O_3 – HfO_2 и Y_2O_3 – HfO_2 .

Избыточные энергии Гиббса двухкомпонентных систем в алгебраическом представлении Редлиха–Кистера аппроксимируются в виде произведения сомножителя $x(1-x)$ и степенного (по степеням мольных долей x компонента) ряда (1).

$$\Delta G^E = RTx(1-x)[B + C(2x-1) + D(2x-1)^2 + \dots]. \quad (1)$$

Здесь B , C , D – аппроксимационные коэффициенты, причем рекомендуется рассматривать слагаемые, возведенные в более высокие степени, как поправки к слагаемым в более низких степенях [13].

Коэффициенты в уравнении (1) позволяют проводить термодинамическую классификацию растворов. В частности, если все коэффициенты, кроме B , равны нулю, то система по своим свойствам соответствует регулярному раствору [15]. Если от нуля отличны коэффициенты B и C , то систему можно считать подчиняющейся закономерностям субрегулярных растворов [16].

Согласно подходу Редлиха–Кистера для аппроксимации значений термодинамических свойств в трехкомпонентных системах, в аппроксимирующую функцию входят как независимые слагаемые концентрационные зависимости термодинамических свойств в соответствующих бинарных подсистемах. По имеющимся в литературе экспериментальным данным для твердых растворов бинарных систем Gd_2O_3 – Y_2O_3 [8], Gd_2O_3 – HfO_2 [9] и Y_2O_3 – HfO_2 [10] были получены следующие концентрационные зависимости избыточных энергий Гиббса (ΔG_{GY}^E , ΔG_{GH}^E и ΔG_{YH}^E соответственно) (2)–(4).

$$\Delta G_{GY}^E/RT = x(Gd_2O_3)x(Y_2O_3)\{-6.4066 + 1.1980[x(Gd_2O_3) - x(Y_2O_3)]\}, \quad (2)$$

$$\Delta G_{GH}^E/RT = x(Gd_2O_3)x(HfO_2)\{-6.6557 + 0.3324[x(Gd_2O_3) - x(HfO_2)]\}, \quad (3)$$

$$\Delta G_{YH}^E/RT = x(Y_2O_3)x(HfO_2)\{-4.7736 + 1.8365[x(Y_2O_3) - x(HfO_2)]\}. \quad (4)$$

При дальнейшей аппроксимации значений избыточной энергии Гиббса в трехкомпонентной системе Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 выражения (2)–(4) не изменяются, и подгоночная процедура осуществляется только для слагаемых, относящихся к трехкомпонентной системе согласно соотношению (5).

$$\frac{\Delta G_{GYH}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{GH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + x(Gd_2O_3)x(Y_2O_3)x(HfO_2)D. \quad (5)$$

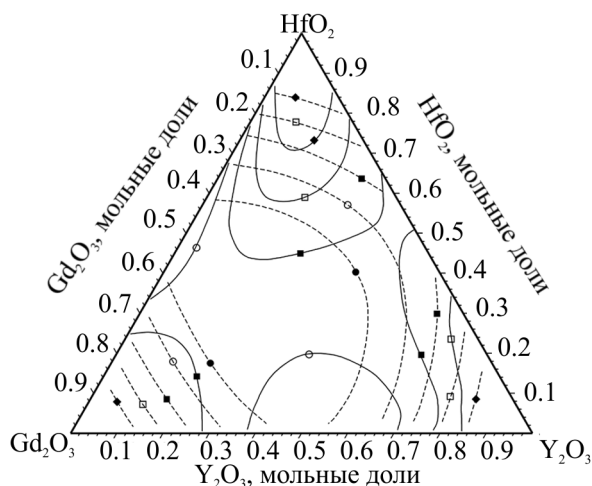


Рис. 1. Сопоставление значений избыточной энергии Гиббса в твердых растворах системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 при 2500 К, полученных при аппроксимации по уравнению (6) (сплошные линии) и при моделировании на основе теории Баркера–Гуггенгейма по экспериментальным данным для соответствующих бинарных систем Gd_2O_3 – Y_2O_3 , Gd_2O_3 – HfO_2 и Y_2O_3 – HfO_2 (пунктирные линии) [8–10]. $-\Delta G^E$, кДж/моль (♦) 15, (□) 20, (■) 25, (○) 30, (●) 35.

Здесь D – степенная функция содержания компонентов в трехкомпонентной системе и имеющая вид суммы слагаемых $D_m(x_i - x_k)^m$, D_m – аппроксимационные коэффициенты, x_i – мольная доля компонента i .

Среднее отклонение рассчитанных значений ΔG^E по уравнению (5) с величиной D , равной нулю, от найденных экспериментально данных составляет 13 кДж/моль и 53 отн%. Для повышения корректности аппроксимации величин избыточных энергий Гиббса в системе Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 нами в функцию D в уравнении (5) сначала добавлены члены первого и второго порядка. Однако расчеты показали, что в случае проведенной таким образом аппроксимации ΔG^E системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 среднее отклонение рассчитанных значений от найденных экспериментально уменьшается до 3 кДж/моль и 13 отн% для уравнения (5) с двумя коэффициентами. По этой причине была предложена функция (6), включающая дополнительный член вида $D_3[x(Y_2O_3) - x(HfO_2)]^3$.

$$\frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{GY}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{GH}^E}{RT} + \frac{\Delta G_{YH}^E}{RT} + x(Gd_2O_3)x(Y_2O_3)x(HfO_2)\{D_0 + D_1[x(Y_2O_3) - x(HfO_2)] + D_2[x(Y_2O_3) - x(HfO_2)]^2 + D_3[x(Y_2O_3) - x(HfO_2)]^3\}. \quad (6)$$

Коэффициенты $D_0 = 17.500$, $D_1 = -17.778$, $D_2 = 28.743$ и $D_3 = -63.750$ определены методом наименьших квадратов. При аппроксимации по уравнению (6) в точках, соответствующих составам исследованных образцов, среднее отклонение значений ΔG^E от найденных экспериментально составляет 1 кДж/моль и 4 отн%. На рис. 1 сопоставлены линии постоянных значений ΔG^E в системе Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 при 2500 К, найденные по уравнению (6) и полученные при моделировании на основе теории Баркера–Гуггенгейма [11] по данным для соответствующих бинарных систем.

Несмотря на повышение точности аппроксимации значений ΔG^E в рассматриваемой трехкомпонентной системе, не наблюдается удовлетворительного соответствия с аналогичными результатами, найденными при оптимизации на основе теории Баркера–Гуггенгейма [11]. Рассмотрение несоответствия результатов, полученных согласно модели Баркера–Гуггенгейма и алгебраическому представлению Редлиха–Кистера, по-видимому, позволяет отдать предпочтение первым результатам, так как они основаны на статистико-термодинамической модели, которая позволяет контролировать взаимную согласованность получаемых термодинамических свойств, тогда как представление Редлиха–Кистера носит эмпирический характер.

При рассмотрении результатов, полученных с использованием указанных выше подходов (рис. 1) можно заключить, что определение подгоночных коэффициентов методом наименьших квадратов приводит к введению величины D в уравнении (5), учитывающей тройные взаимодействия, сравнимой по величине со значениями ΔG^E , выражаемыми суммой первых трех слагаемых уравнения (6). Однако в работе [13] отмечается, что слагаемые более высокого порядка [с большим значением степени m в $D_m(x_i - x_k)^m$] в формуле (6) должны выступать как поправки к слагаемым более низкого порядка.

Таким образом, для дальнейшего построения аппроксимирующей функции, наиболее соответствующей результатам оптимизации на основе модели Баркера–Гуггенгейма, можно ограничиться одним ненулевым коэффициентом D_0 в уравнении (6) и ввести дополнительное ограничение на величину выражения в квадратных скобках. В частности, если при рассмотрении ΔG^E в

трехкомпонентной системе $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ в качестве такого ограничения взять половину средней разности между экспериментальными ΔG^E и соответствующими значениями, определенными по уравнению (6), содержащему только первые три слагаемых, то D_0 будет равно 5.3. Такая аппроксимирующая функция позволяет получить линии постоянных значений ΔG^E в данной системе, приведенные на рис. 2. Наблюдается удовлетворительное соответствие с результатами моделирования на основе теории Баркера–Гуггенгейма в пределах не более 10 отн. %, а среднее отклонение рассчитанных по уравнению (6) с коэффициентом D_0 , равным 5.3, значений ΔG^E от найденных экспериментально составляет 10 кДж/моль или 40 отн%.

Из приведенного рассмотрения можно сделать следующий вывод. При интерпретации экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена при высоких температурах в твердых растворах трехкомпонентных оксидных систем, когда относительная погрешность экспериментального определения избыточных энергий Гиббса может составлять 15% и более, аппроксимация по алгебраическому представлению Редлиха–Кистера и моделирование с использованием теории Баркера–Гуггенгейма взаимно дополняют друг друга. Алгебраическое представление Редлиха–Кистера при описании ΔG^E позволяет в наглядном и оптимальном виде выразить экспериментальные данные, тогда как модель Баркера–Гуггенгейма позволяет контролировать взаимную согласованность полученных термодинамических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оптимизация термодинамических свойств системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$, определенных в работе [7], проведена на основе детально изложенного модельного подхода [11]. Согласно указанной модели, структурные единицы A , B , соответствующие компонентам системы, распределены в узлах решетки с координационным числом z . Количество узлов решетки, соседних со структурной единицей A , (q_{Az}), определяется как: $q_{Az} = r_{Az} - 2r_A + 2$, где r_A , r_B – количество узлов, занимаемых структурными единицами A и B соответственно. Предполагается, что на поверхности структурной единицы A можно выделить q_{Az} контактных участков, каждый из

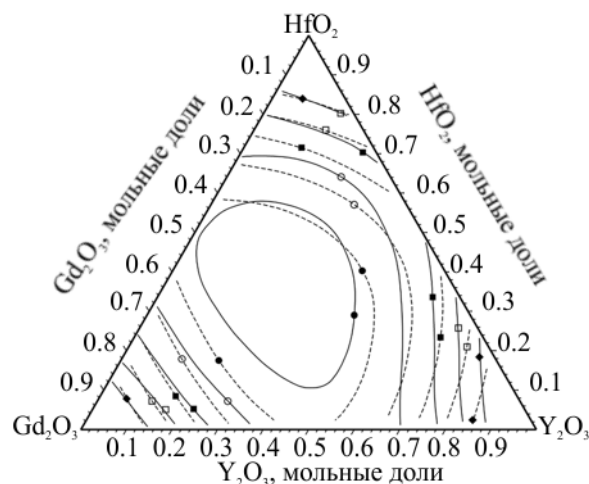


Рис. 2. Сопоставление значений избыточной энергии Гиббса в твердых растворах системы $Gd_2O_3-Y_2O_3-HfO_2$ при 2500 К, полученных при аппроксимации по уравнению (6) с введением поправочного коэффициента, предложенного нами (сплошные линии), и при моделировании на основе теории Баркера–Гуггенгейма по экспериментальным данным для соответствующих бинарных систем $Gd_2O_3-Y_2O_3$, $Gd_2O_3-HfO_2$ и $Y_2O_3-HfO_2$ (пунктирные линии) [8–10]. $-\Delta G^E$, кДж/моль (♦) 15, (□) 20, (■) 25, (○) 30, (●) 35.

которых взаимодействует с соседней частью поверхности другой структурной единицы с определенной энергией этого взаимодействия.

Для получения квазихимических уравнений вводится приближенная статистическая сумма и применяются упрощения, соответствующие условиям квазихимической модели [11]. После введения дополнительных переменных X_μ , необходимых для выполнения условий квазихимической модели, можно получить следующую систему μ уравнений, из которых определяются параметры X_μ (7).

$$X_\mu^A \sum_\nu \eta_{\mu\nu}^{AB} X_\nu^B = 0.5 Q_\mu^A x_A. \quad (7)$$

Здесь x_A – мольная доля компонента A , Q_μ^A – число контактных участков μ компонента A , $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ – энергетический параметр модели, связанный с энергией взаимодействия $U_{\mu\nu}^{AB}$ контактных участков μ и ν структурных единиц A и B соотношением (8).

$$\eta_{\mu\nu}^{AB} = \exp\left(-\frac{U_{\mu\nu}^{AB}}{KT}\right). \quad (8)$$

Энергетические параметры $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ определены методом наилучшего приближения с использованием соответствующих экспериментальных данных. Значения избыточных химических потен-

циалов компонентов $\Delta\mu_i^E$ связаны с параметрами модели Баркера уравнением (9).

$$\Delta\mu_A^E = RT \left[\sum_{\mu} Q_{\mu}^A \ln \left(\frac{X_{\mu}^A}{x_A X_{\mu}^{Ap}} \right) + r_A (0.5z - 1) \ln \left(\sum_B \frac{r_B X_B}{r_A} \right) \right]. \quad (9)$$

Здесь X_{μ}^{Ap} – значение X_{μ}^A при $x_A = 1$. Оптимальный набор энергетических параметров может быть найден посредством многократной подстановки подгоночных значений $\eta_{\mu\nu}^{AB}$ в уравнение (9) и сравнения полученных значений $\Delta\mu_A^E$ с соответствующими экспериментальными величинами.

Методические особенности решения системы уравнений (7) обсуждены и проиллюстрированы неоднократно на примере значительного числа оксидных расплавов [17–19]. Нами в качестве структурных единиц компонентов системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 выбраны элементы структуры [Gd_2O_3], [Y_2O_3] и [HfO_2]. Каждая структурная единица занимает два узла решетки с координационным числом 3 и обладает двумя кислородными контактными участками и двумя металлическими контактными участками. Энергии взаимодействия контактных участков кислород–кислород и металл–металл принимались равными нулю. Таким образом, рассматривали 9 энергетических параметров $\eta_{\mu\nu}$, характеризующих следующие пары контактных участков: Gd – O [Gd], Gd – O [Y], Gd – O [Hf], Y – O [Gd], Y – O [Y], Y – O [Hf], Hf – O [Gd], Hf – O [Y] и Hf – O [Hf]. Этот набор параметров $\eta_{\mu\nu}$ подставляли в систему уравнений (7), решения которой $\{X_{\mu}\}$ дают возможность определить избыточные химические потенциалы компонентов и избыточные энергии Гиббса по уравнению (9). Повторение рассмотренной процедуры для всех образцов, изученных в работе [7], сопоставление определенных величин избыточных энергий Гиббса со значениями, найденными экспериментально, и использование всех возможных наборов значений энергетических параметров приводит к получению величин ΔG^E , аппроксимирующих экспериментально найденные данные.

Для оптимизации ΔG^E системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 на основе данных для соответствующих бинарных систем Gd_2O_3 – Y_2O_3 , Gd_2O_3 – HfO_2 и Y_2O_3 – HfO_2 сохранялась процедура, описанная выше, при этом мольная доля третьего компонента принималась стремящейся к нулю. Энергетические параметры взаимодействий контактных участков Gd – O [Gd], Y – O [Y], Hf – O [Hf] рассматривались

такими же, как при оптимизации термодинамических свойств системы Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 , а энергетические параметры взаимодействий Gd – O [Y], Gd – O [Hf], Y – O [Gd], Y – O [Hf], Hf – O [Gd] и Hf – O [Y] определены методом наилучшего приближения. Величины ΔG^E , полученные с использованием энергетических параметров, оптимизированных на основе значений ΔG^E в соответствующих бинарных системах, приведены на рис. 1.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00940).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 5. С. 967; *Kablov E.N.* // Russ. J. Gen. Chem. 2011. Vol. 81. N 5. P. 967. doi 10.1134/S1070363211050264
2. Wang J., Li H.P., Stevens R. // J. Mater. Sci. 1992. Vol. 27. N 20. P. 5397. doi 10.1007/BF00541601
3. Глушкова В.Б., Кравчинская М.В., Кузнецов А.К., Тихонов П.А. Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1984. 176 с.
4. Cao X.Q., Vassen R., Stöver D. // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. N 1. P. 1. doi 10.1016/S0955-2219(03)00129-8
5. Vassen R., Jarligo M.O., Steinke T., Mack D.E., Stöver D. // Surf. Coat. Technol. 2010. Vol. 205. N 4. P. 938. doi 10.1016/j.surfcoat.2010.08.151
6. Чубаров Д.А., Матвеев П.В. // Авиац. матер. технол. 2013. № 4. С. 43; *Chubarov D.A., Matveev P.V.* // Aviat. Mater. Technol. 2013. N 4. P. 43.
7. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozh-tcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31. N 13. P. 1137. doi 10.1002/rcm.7892.
8. *Kablov E.N., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Vorozh-tcov V.A., Karachevtsev F.N., Folomeikin Y.I.* // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2017. Vol. 31. N 6. P. 538. doi 10.1002/rcm.7809
9. *Sevastyanov V.G., Simonenko E.P., Simonenko N.P., Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Kuznetsov N.T.* // Eur. J. Inorg. Chem. 2013. N 26. P. 4636. doi 10.1002/ejic.201300253

10. Белов А.Н., Семенов Г.А. // ЖФХ. 1985. Т. 59. № 3. С. 589.
11. Barker J.A. // J. Chem. Phys. 1952. Vol. 20. N 10. P. 1526. doi 10.1063/1.1700209
12. Shilov A.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Stolyarova V.L. // Book of Abstracts XVI IUPAC Conf. High Temp. Mater. Chem., Ekaterinburg, 2018. P. 15.
13. Redlich O., Kister A.T. // Ind. Eng. Chem. 1948. Vol. 40. N 2. P. 345. doi 10.1021/ie50458a036
14. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. Л.: Химия, 1968. С. 199.
15. Hildebrand J.H. // J. Am. Chem. Soc. 1929. Vol. 51. N 1. P. 66. doi 10.1021/ja01376a009
16. Hardy H.K. // Acta Metall. 1953. Vol. 1. N 2. P. 202. doi 10.1016/0001-6160(53)90059-5
17. Столярова В.Л. // Усп. хим. 2016. Т. 85. № 1. С. 60; Stolyarova V.L. // Russ. Chem. Rev. 2016. Vol. 85. N 1. P. 60. doi 10.1070/RCR4549
18. Stolyarova V.L. // J. Non. Cryst. Solids. 2008. Vol. 354. N 12–13. P. 1373. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2006.10.087
19. Stolyarova V.L., Shilov A.L. // J. Non. Cryst. Solids. 2013. Vol. 366. P. 6. doi 10.1016/j.jnoncrysol.2013.01.036

Features of Thermodynamic Description of Properties of Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 Based Ceramics

V. A. Vorozhtcov, A. L. Shilov, and V. L. Stolyarova*

St. Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7–9, St. Petersburg, 190034 Russia

**e-mail: v.stolyarova@spbu.ru*

Received November 15, 2018; revised November 15, 2018; accepted November 21, 2018

Data on the thermodynamic description of Gd_2O_3 – Y_2O_3 – HfO_2 system determined by high-temperature mass spectrometry at 2500 K were discussed using the Barker–Guggenheim statistical thermodynamic theory and the Redlich–Kister empirical approach to consider the accuracy and the possibility of further interpretation of the values found. A comparison was made of the results obtained on the basis of the indicated approaches with the aim of the most reliable optimization of the values of the excess Gibbs energy found in the system under consideration.

Keywords: thermodynamics, modeling, high-temperature mass spectrometry, HfO_2 -based ceramics