

## ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{CeO}_2\text{--TiO}_2\text{--ZrO}_2$

© 2021 г. С. И. Лопатин<sup>a,b,\*</sup>, С. М. Шугуров<sup>a</sup>, О. Ю. Курапова<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Санкт-Петербургский государственный университет,

Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>b</sup> Институт химии силикатов имени И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, 199034 Россия

<sup>c</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2021 г.

После доработки 29 июня 2021 г.

Принято к печати 3 июля 2021 г.

Изучены процессы испарения системы  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Найденные активности  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  при 2250 К свидетельствуют о положительном отклонении от идеальных величин для  $\text{TiO}_2$  и об увеличении коэффициента активности  $\text{CeO}_2$  по сравнению с бинарной системой  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ .

**Ключевые слова:** термодинамические свойства, испарение, система оксид титана–оксид церия, высокотемпературная масс-спектрометрия

**DOI:** 10.31857/S0044460X21100127

Твердые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами редкоземельных элементов, – перспективные материалы для получения термобарьерных покрытий, применяемых при конструировании реактивных двигателей и газовых турбин [1–3]. Керамическое покрытие обычно состоит из оксида циркония, стабилизированного 4–6 мол% оксида иттрия (Y–Zr). Такой состав обладает очень низкой термической проводимостью и остается стабильным при номинальных рабочих температурах ~1573 К. Однако многократное повторение циклов нагревание–охлаждение, особенно в присутствии водяных паров, приводит к разрушению тетрагональной фазы, что сопровождается появлением трещин в покрытии.

Одновременное замещение  $\text{Zr}^{4+}$  двумя ионами с большим и меньшим радиусом по сравнению с ионом циркония (например,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$  [4–6]) может значительно улучшить характеристики термобарьерного покрытия, особенно сопро-

тивление тепловому удару. Совместное введение диоксидов циркония  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  не приводит к образованию анионных вакансий, однако способствует увеличению степени тетрагональности – соотношения параметров  $c/a$  тетрагональной ячейки [7, 8]. Для керамик на основе твердых растворов  $(\text{Ce}_{0.15}\text{Ti}_x)\text{Zr}_{0.85-x}\text{O}_7$  ( $x = 0.05, 0.10, 0.15$ ) был получен более высокий, по сравнению с покрытием Y–Zr, коэффициент термического расширения при значительно улучшенных механических свойствах и трещиностойкости [9]. Фазовая стабильность трехкомпонентных керамик оказалась сравнима с покрытием Y–Zr при 1573 К. Введение дополнительного компонента в систему  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  может значительно улучшить высокотемпературные характеристики покрытия за счет уменьшения летучести компонентов твердого раствора.

Согласно литературным данным [10, 11], характер парообразования диоксидов титана, церия и циркония значительно различаются. Диоксид

титана в температурном интервале 1900–2100 К переходит в пар в виде  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}$  и атомарного кислорода. Область гомогенности конденсированной фазы при изотермической выдержке изменяется от  $\text{TiO}_{2.000}$  до  $\text{TiO}_{1.973}$  за счет частичной потери кислорода, и соотношение парциальных давлений  $p(\text{TiO}_2)/p(\text{TiO})$  уменьшается. Диоксид церия переходит в пар в температурном интервале 2000–2300 К преимущественно в виде  $\text{CeO}_2$ . Доля  $\text{CeO}$  в паре не превышает 3–4% [12]. Диоксид циркония испаряется при температурах 2700–2800 К в виде  $\text{ZrO}$  и  $\text{ZrO}_2$  [10, 11].

Характер парообразования и термодинамические свойства систем  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  изучены при 2150 К [12, 13]. Во всех вышечисленных системах в пар в первую очередь переходит диоксид церия. Эти системы характеризуются значительным отрицательным отклонением всех компонентов от идеальности.

Нами изучено парообразование и определены термодинамические характеристики системы из трех оксидов  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  в двух составах: с добавкой 5 и 10 мол% диоксида титана. Данная система характеризуется наиболее широкой областью тетрагональных твердых растворов, согласно экспериментальной фазовой диаграмме [8], по сравнению с аналогичными трехкомпонентными системами, и имеет потенциальное практическое применение в качестве термобарьерного покрытия [7–9].

Синтез и идентификация образцов 5  $\text{TiO}_2\text{--}9 \text{CeO}_2\text{--}86 \text{ZrO}_2$  и 10  $\text{TiO}_2\text{--}18 \text{CeO}_2\text{--}72 \text{ZrO}_2$  (соотношение оксидов в мол%) подробно описаны [14, 15]. В масс-спектрах пара над изученными образцами, начиная от температуры 2100 К, фиксировались пики ионов  $\text{TiO}^+$ ,  $\text{TiO}_2^+$ ,  $\text{CeO}^+$  и  $\text{CeO}_2^+$  с энергиями появления 7.0, 10.2, 5.5 и 9.7 эВ ( $\pm 0.3$ ). Анализ масс-спектров пара, величины энергий появления ионов в масс-спектре и сравнение их с энергиями ионизации соответствующих молекул [16] свидетельствуют о том, что пар над изученными образцами в интервале температур 2100–2150 К состоит из смеси  $\text{TiO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CeO}$ ,  $\text{CeO}_2$  и атомарного кислорода. Диоксид циркония в указанном температурном интервале в пар не переходит и накапливается в конденсированной фазе. В масс-спектре пара над образцами ионные токи  $\text{Zr}^+$ ,  $\text{ZrO}^+$  и  $\text{ZrO}_2^+$  фиксировались только после повышения температуры

до 2700 К. При этой температуре интенсивность ионов церия и титана снижалась до уровня фона. В связи с этим активность диоксида циркония методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии экспериментально определить невозможно.

Величины активностей и коэффициентов активности компонентов конденсированной фазы определяли по уравнениям (1)–(4).

$$a(\text{TiO}_2) = \frac{p(\text{TiO}_2)}{p^0(\text{TiO}_2)} = \frac{I(\text{TiO}_2^+)}{I^0(\text{TiO}_2^+)}, \quad (1)$$

$$a(\text{CeO}_2) = \frac{p(\text{CeO}_2)}{p^0(\text{CeO}_2)} = \frac{I(\text{CeO}_2^+)}{I^0(\text{CeO}_2^+)}, \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{a_i}{x_i}, \quad (3)$$

$$p = kIT. \quad (4)$$

Здесь  $a$  – активность,  $\gamma$  – коэффициент активности,  $x_i$  – мольная доля  $i$ -того компонента,  $p$  – парциальное давление,  $I$  – интенсивность ионного тока. В уравнениях (1) и (2) парциальные давления оксидов титана и церия заменены на пропорциональные им величины интенсивностей ионных токов согласно уравнению (4);  $k$  – коэффициент чувствительности прибора,  $T$  – температура, К. Индекс «0» соответствует парциальным давлениям  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$  над соответствующими индивидуальными оксидами.

При определении активностей диоксидов титана и церия в конденсированной фазе первоначально в качестве стандартов использовали индивидуальные  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ , попеременно загружаемые в сравнительную ячейку эффузионной камеры. В течение достаточно длительного времени интенсивность ионного тока  $\text{CeO}_2^+$  в масс-спектре пара над индивидуальным диоксидом церия при постоянной температуре оставалась постоянной, что давало возможность корректно определять активность  $\text{CeO}_2$ .

В масс-спектре индивидуального диоксида титана наблюдалось быстрое уменьшение соотношения интенсивностей  $\text{TiO}_2^+/\text{TiO}^+$ , что не позволяло

**Таблица 1.** Зависимости активностей и коэффициентов активности диоксидов титана и церия в конденсированной фазе систем  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  и  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  при 2250 К

Состав образца, мол. доля			$a_i$		$\gamma_i$	
$\text{TiO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{ZrO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{CeO}_2$	$\text{TiO}_2$	$\text{CeO}_2$
0.10	0.18	0.72	0.12	0.053	1.2	0.29
–	0.18	0.82	–	0.020 <sup>a</sup>	–	0.11 <sup>a</sup>
0.05	0.09	0.86	0.16	0.024	3.2	0.27
–	0.09	0.91	–	0.010 <sup>a</sup>	–	0.11 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Данные из работы [6].

получить удовлетворительную воспроизводимость экспериментальных данных и приводило к завышению величин  $a(\text{TiO}_2)$ . Причины уменьшения парциального давления  $\text{TiO}_2$  при испарении диоксида титана изучены в работах [17–22]. В качестве стандарта активности диоксида титана в конденсированной фазе применили конгруэнтно испаряющийся оксид титана  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  [18, 22]. Парциальное давление  $\text{TiO}_2$  над оксидом  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  сохраняется постоянным вплоть до полного испарения. Правильность использования  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  в качестве стандарта активности  $\text{TiO}_2$  подтверждена сравнительным испарением оксидов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  из сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры Кнудсена. В одну из ячеек помещали достаточно большое количество  $\text{TiO}_2$ , а в другую –  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . Интенсивность ионного тока  $\text{TiO}_2^+$  в масс-спектре пара над диоксидом титана оставалась постоянной в течение 20–30 мин. В этот промежуток времени измеряли отношение величин ионных токов  $\text{TiO}_2^+/\text{TiO}_2^+$  в масс-спектрах пара над  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_5$ . В температурном интервале 2060–2160 К это отношение составило  $2.0 \pm 0.1$ . При определении активности  $\text{TiO}_2$  в изученных образцах и при использовании  $\text{Ti}_3\text{O}_5$  в качестве стандарта в уравнение (1) вносили соответствующую поправку. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что величины активности диоксида церия в системе  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  характеризуются отрицательным отклонением от идеальных, а диоксида титана – положительным. Введение в систему  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  диоксида титана значительно повышает величины активности и коэффициента активности  $\text{CeO}_2$  по сравнению с бинарной системой при одинаковой мольной доле  $\text{CeO}_2$ . Это приводит к повышению как парциаль-

ного давления  $\text{CeO}_2$ , так и общего давления пара над системой  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  и ухудшает термическую устойчивость системы  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ . Поскольку поведение бинарных систем  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  при высокой температуре не изучено, то проследить характер и степень отклонения величин активности от идеальных для диоксида титана невозможно.

Причина положительного отклонения активности диоксида титана от идеальной и увеличения величины активности диоксида церия в системе  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$  может быть связана с различием кислотно-основных свойств компонентов, образующих систему. Кислотно-основные свойства оксидов можно охарактеризовать количественно, используя величины электроотрицательности. Вычислением электроотрицательности титана, церия, циркония и кислорода по Малликену [23], а также определением электроотрицательности диоксидов титана, церия и циркония по методу, предложенному в работе [24], получены величины (эВ): 6.23 ( $\text{TiO}_2$ ), 6.05 ( $\text{CeO}_2$ ) и 6.24 ( $\text{ZrO}_2$ ).

Существенное различие кислотно-основных свойств оксидов, как правило, приводит к увеличению термической устойчивости систем, образованных этими оксидами. В данном случае, величины электроотрицательности различаются между собой незначительно, что не позволяет сделать вывод о наличии сильного кислотно-основного взаимодействия между оксидами, образующими систему, что подтверждается и фазовыми диаграммами бинарных систем  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$  [25]. Термически устойчивые химические соединения существуют только в системе  $\text{TiO}_2\text{--ZrO}_2$ . В системах  $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2\text{--CeO}_2$

присутствуют твердые растворы различных модификаций. Конкуренция между оксидами  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ , обладающими практически одинаковыми кислотно-основными свойствами, приводит к ослаблению межмолекулярного взаимодействия между  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , а также  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ , и к увеличению активности  $\text{CeO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  в конденсированной фазе. Бинарные системы  $\text{BaO-SiO}_2$  [26] и  $\text{CaO-SiO}_2$  [27] характеризуются отрицательным отклонением всех компонентов от идеальных величин. Введение в эти системы  $\text{TiO}_2$  приводит к инверсии отклонения активности оксида кремния от идеального значения [28–30]. Величины активности диоксида титана также характеризуются положительными отклонениями от идеальных. Одна из вероятных причин положительного отклонения от идеальной активности  $\text{TiO}_2$  и увеличения коэффициента активности  $\text{CeO}_2$  по сравнению с отрицательным отклонением в бинарной системе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  – наличие участков несмешиваемости системы  $\text{CeO}_2\text{-TiO}_2\text{-ZrO}_2$  в температурном интервале 2100–2200 К.

В заключение необходимо отметить, что несмотря на уменьшение термической устойчивости системы при 2100–2200 К, связанное с введением в систему  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  диоксида титана, можно надеяться на высокую фазовую и механическую стабильность изученных керамик при рабочих температурах покрытий порядка 1500–1600 К.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Работа выполнена методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 при ионизирующем напряжении 30 В. Испарение образцов производили из вдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. Нагрев камеры с образцом осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66 с точностью  $\pm 10^\circ\text{C}$  в температурном интервале 1900–2200 К. При измерениях термодинамической активности компонентов конденсированной фазы в одну из секций вдвоенной камеры загружали изучаемый образец, а во вторую, сравнительную, – попеременно индивидуальные оксиды  $\text{TiO}_2$  и  $\text{CeO}_2$ . Аппаратуру калибровали измерением давления паров фторида

кальция и сравнением полученных значений со справочными данными [30].

### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Лопатин Сергей Игоревич ORCID <https://orcid.org/0000-0002-6060-5349>

Шугуров Сергей Михайлович ORCID <https://orcid.org/0000-0002-3075-7229>

Курапова Ольга Юрьевна ORCID <https://orcid.org/0000-0002-7148-7755>

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы выражают благодарность сотрудникам Криогенного отдела Научного парка Санкт-Петербургского государственного университета за предоставление жидкого азота.

### ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (государственное задание 0784-2020-0027).

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

С.И. Лопатин является членом редколлегии Журнала общей химии. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pature N.P., Gell M., Jordan E.H.* // Science. 2002. Vol. 296. P. 280. doi 10.1126/science.1068609
2. *Hardwicke C.U., Lau Y.C.* // J. Therm. Spray Technol. 2013. Vol. 22. N 5. P. 564. doi 10.1007/s11666-013-9904-0
3. *Cao X.Q., Vassen R., Stöver D.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 1. doi 10.1016/S0955-2219(03)00129-8
4. *Zhao M., Pan W.* // Acta Mater. 2013. Vol. 61. P. 5496. doi 10.1016/j.actamat.2013.05.038
5. *Ping L., Chen I.W., Penner-Hahn J.E.* // J. Am. Ceram. Soc. 1994. Vol. 77. P. 1289. doi 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05404.x
6. *Meng Z., Ren X., Wei P.* // J. Am. Ceram. Soc. 2014. Vol. 97. P. 1566. doi 10.1111/jace.12886
7. *Rehner H.H., Preda M.* // Keram. Z. 1998. Vol. 50. P. 180.
8. *Krogstad J.A., Lepple M., Levi C.G.* // Surf. Coat. Technol. 2013. Vol. 221. P. 44.

9. Wang J., Sun J., Jing Q., Liu B., Zhang H., Yongsheng Y., Yuan J., Dong S., Zhou X., Cao X. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2018. Vol. 38. P. 2841.
10. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука, 1997. 543 с.
11. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ, 2008. 480 с.
12. Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Vasil'eva E.A., Konakov V.G., Lopatin S.I. // *J. Alloys Compd.* 2019. Vol. 776. P. 194. doi 10.1016/j.jallcom.2018.10.265
13. Kurapova O.Y., Shugurov S.M., Vasil'eva E.A., Savelev D.A., Konakov V.G., Lopatin S.I. // *Ceram. Intern.* 2021. Vol. 47. N 8. P. 11072. doi 10.1016/j.ceramint.2020.12.230
14. Kurapova O.Yu., Glukharev A.G., Borisova A.S., Golubev S.N., Konakov V.G. // *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 242. N 112547. doi 10.1016/j.matchemphys.2019.122547
15. Kurapova O.Yu., Golubev S.N., Glukharev A.G., Konakov V.G. // *Refract. Industr. Ceram.* 2020. Vol. 61. N 1. P. 112. doi 10.1007/s11148-020-00440-0
16. Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R. D., Mallard W.G. // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1988. Vol. 17. Suppl. 1. P. 1.
17. Gilles P.W., Carlson K.D., Fransen H.F., Wahlbeck P.G. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. N 7. P. 2461. doi 10.1063/1.1841070
18. Wahlbeck P.G., Gilles P.W. // *J. Chem. Phys.* 1967. Vol. 46. N 7. P. 2465. doi 10.1063/1.1841071
19. Gilles P.W., Fransen H.F., Stone G. D., Wahlbeck P.G. // *J. Chem. Phys.* 1968. Vol. 48. N 5. P. 1938. doi 10.1063/1.1668994
20. Gilles P.W., Hampson P.J., Wahlbeck P.G. // *J. Chem. Phys.* 1969. Vol. 50. N 2. P. 989. doi 10.1063/1.1671100
21. Hampson P.J., Gilles P.W. // *J. Chem. Phys.* 1971. Vol. 55. N 8. P. 3712. doi 10.1063/1.1676654
22. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. // *Физика и химия стекла.* 2021. Т. 47. № 1. С. 50; Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina Z.G., Tyurnina N.G. // *Glass Phys. Chem.* 2021. Vol. 47. N 1. P. 38. doi 10.1134/S1087659621010077
23. Mulliken R.S. // *J. Chem. Phys.* 1934. Vol. 2. P. 782.
24. Витинг Л.М. Высокотемпературные растворы-расплавы. М.: Изд/ Московск. унив., 1991. 221 с.
25. Барзаковский В.П., Курцева Н.Н., Лопатин С.И., Торпоров Н.А. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Л.: Наука, 1969. Вып. 1. 822 с.
26. Тюрнина З.Г., Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л. // *ЖОХ.* 2006. Т. 76. Вып. С. 1588; Tyurnina Z.G., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2006. Vol. 76. N 10. P. 1522. doi 10.1134/S1070363206100021
27. Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г. // *ЖОХ.* 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1966; Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2006. Vol. 76. N 12. P. 1878. doi 10.1134/S1070363206120073
28. Stolyarova, V.L., Shornikov, S.I., Ivanov, G.G., Shultz, M.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1991. Vol. 138. N 12. P. 3710. doi 10.1149/1.2085485
29. Столярова В.Л., Лопатин С.И. // *Физика и химия стекла.* 2005. Т. 31. № 2. С. 179. Stolyarova V.L., Lopatin S.I. // *Glass Phys. Chem.* 2005. Vol. 31. N 2. P. 132. doi 10.1007/s10720-005-0034-8
30. Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Plotnikov E.N. // *Phys. Chem. Glasses.* 2005. Vol. 46. N 2. P. 119.

## Vaporization and Thermodynamic Properties of the CeO<sub>2</sub>–TiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> System

S. I. Lopatin<sup>a,b,\*</sup>, S. M. Shugurov<sup>a</sup>, and O. Yu. Kurapova<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>b</sup> Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg, 199034 Russia

<sup>c</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, 195251 Russia

\*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Received June 9, 2021; revised June 9, 2021; accepted July 3, 2021

The evaporation processes of the TiO<sub>2</sub>–CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> system were studied by high-temperature mass spectrometry. The values of TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub> activities at a temperature of 2250 K were determined, indicating a positive deviation from the ideal behavior of TiO<sub>2</sub> activity and an increase in the activity coefficient of CeO<sub>2</sub> in comparison with the binary system CeO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub>.

**Keywords:** thermodynamic properties, evaporation, titanium oxide–zirconium oxide system, high-temperature mass spectrometry