

УДК 541.123.3

О. А. Корниенко¹, Е. Р. Андриевская^{1,2}, А. И. Быков¹, Ж. Д. Богатырева²

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел функциональной керамики на основе редких земель, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина

²Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» им. Игоря Сикорського, кафедра химической технологии керамики и стекла, пр-т Победы, 37, корпус 21, Киев, 03056, Украина

³Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, отдел композиционных материалов, бульв. Академика Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина
e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ ZrO_2 - Yb_2O_3 ПРИ 1100 °С

Исследованы фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температуре 1100 °С. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченной фазы $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ), кристаллизующейся в ромбоэдрической структуре.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграммы состояния, твердые растворы, параметры элементарной ячейки, функциональная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Системы на основе оксидов циркония и редкоземельных элементов (РЗЭ) широко используются в качестве огнеупорных материалов вследствие высоких температур плавления, высокой износостойкости, коррозионной стойкости в различных агрессивных средах, а также высоких механических характеристик при повышенных температурах. Частично или полностью стабилизированный диоксид циркония благодаря уникальному сочетанию физических и механических свойств находит применение в качестве конструкционной и функциональной керамики [1].

Фазовые равновесия в двойной системе ZrO_2 - Yb_2O_3 исследованы в [2-13]. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Yb_2O_3 представлена на рис. 1. Система характеризуется максимумом при 2820 °С и 25 мол. % Yb_2O_3 , минимумом при 2400 °С и 85 мол. % Yb_2O_3 , перитектическим превращением $L + F \rightleftharpoons C$ при 2460 °С и 79 мол. % Yb_2O_3 . В системе образуются области твердых растворов на основе моноклинной (М) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (С) модификации Yb_2O_3 . Согласно данным [3] в исследуемой системе новые фазы не обнаружены. Установлено, что твердый раствор типа флюорита (F) непрерывно переходит в твердый раствор С- типа со структурой Tl_2O_3 [3]. Более поздние исследования [4-13] показали, что в системе образуется упорядоченная фаза $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ), с ромбоэдричной структурой (рис. 1. б, в). При температуре выше 1630 °С соединение $Yb_4Zr_3O_{12}$ переходит в дефектную структуру типа флюорита (F- ZrO_2). Следует отметить, что данные работ [4] и [12] не согласуются между собой в области образования упорядоченной δ -фазы $Yb_4Zr_3O_{12}$.

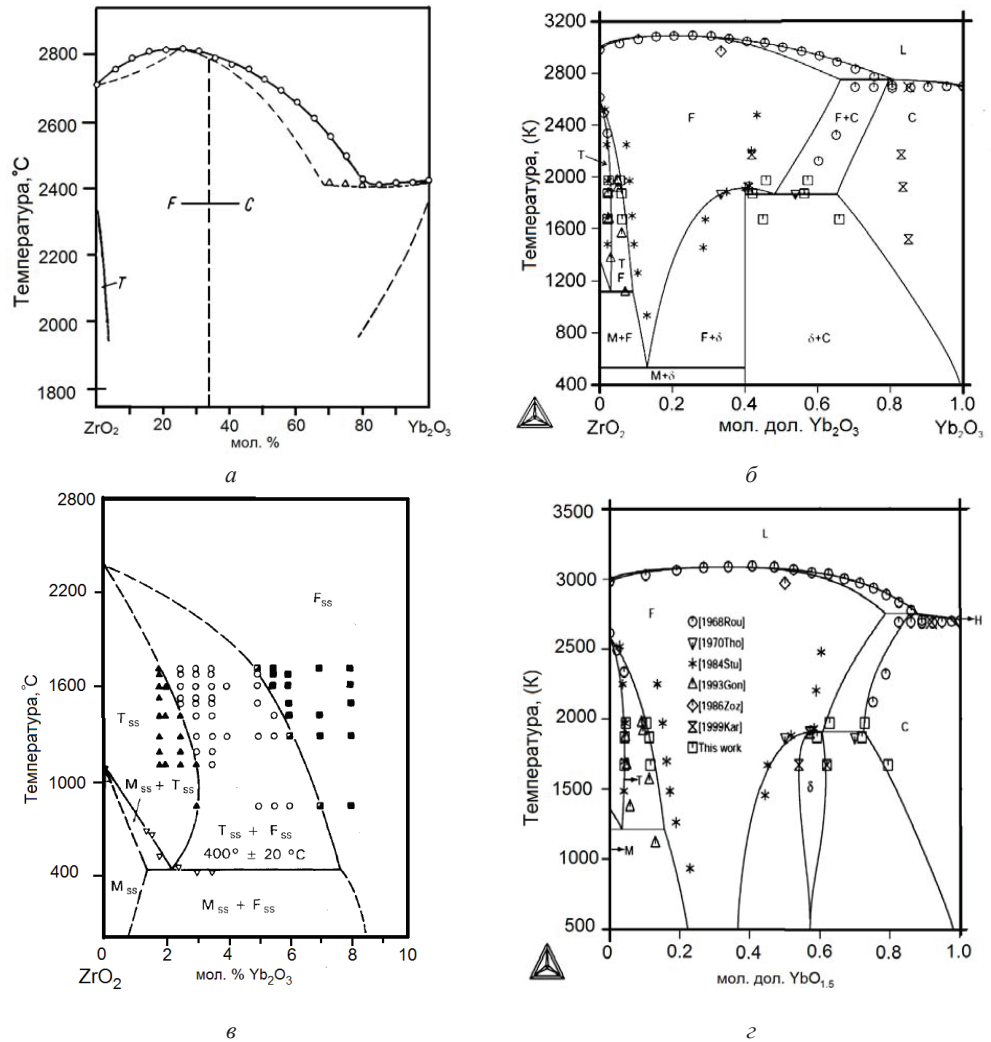


Рис. 1. Диаграмма состояния системы ZrO_2 - Yb_2O_3 (а - [3], б - [4], в - [13], г - [12])

Взаимодействие фаз в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 изучено в [13]. Подобно системе ZrO_2 - Y_2O_3 в составе, содержащем 40 мол. % Yb_2O_3 наблюдали эффект упорядочения. Твердый раствор на основе кубической модификации ZrO_2 со структурой типа флюорита и параметром элементарной ячейки $a = 0.5165 \pm 0.0005$ нм образуется при температуре ~ 1650 °С в течение 2 часов. Упорядоченная фаза $Yb_4Zr_3O_{12}$ (δ) образуется по эвтектидной реакции после обжига в течение 1000 часов, имеет ромбоэдрическую структуру (изоструктурно UY_6O_{12}) с параметрами элементарной ячейки $a = 0.9641 \pm 0.0005$ нм и $c = 0.8978 \pm 0.0005$ нм. Термическая стабильность упорядоченной δ -фазы изучена при нагревании до определенной температуры. Установлено, что δ -фаза переходит в неупорядоченный твердый

раствор типа флюорита при температуре 1630 ± 10 °С в течение нескольких часов.

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие фаз в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Yb_2O_3 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. В области низких температур (≤ 1100 °С) фазовые равновесия, включающие процессы распада и упорядочения, устанавливаются крайне медленно из-за малой скорости диффузионных процессов в катионной подрешетке, что обуславливает необходимость продолжительного обжига [14]. Термообработку образцов проводили в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) на протяжении 12415 часов, на воздухе. Скорость подъема и снижения температуры составляла $3,5$ град·мин⁻¹. Обжиг был непрерывным. Через определенные промежутки времени проверяли полноту синтеза. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После обжига в течение 12415 часов изменения фазового состава в системе не наблюдали. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-3 при комнатной температуре (CuK_{α} -излучение). Шаг сканирования составлял 0.05-0.1 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 10$ –100°. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы LATTEC. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных параметров элементарной ячейки полученных с помощью рентгенофазового анализа:

$$\text{Кубическая сингония: } V_{\text{ек}} = a^3 \quad (1)$$

$$\text{Моноклинная сингония: } V_{\text{ек}} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (2)$$

Определение процентного содержания кубической фазы ZrO_2 в гетерогенной области проводили с помощью формулы [13]:

$$[\% ZrO_{2(\text{куб.})}] = (I^{111}_{\text{к}} / (I^{111}_{\text{к}} + I^{11-1}_{\text{м}})) \cdot 100, \quad (3)$$

где $I^{111}_{\text{к}}$ – интегральная интенсивность пика (111) кубической фазы;

$I^{11-1}_{\text{м}}$ – интегральная интенсивность пика (11-1) моноклинной фазы.

Границы растворимости уточняли методом поляризационной микроскопии в случае малого содержания второй фазы, не обнаруживаемой методом РФА. Петрографические исследования проведены в проходящем поляризованном свете на обожженных образцах. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ во всем интервале концентраций (рис. 2). Исходный химический и фазовый состав обожженных образцов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1.

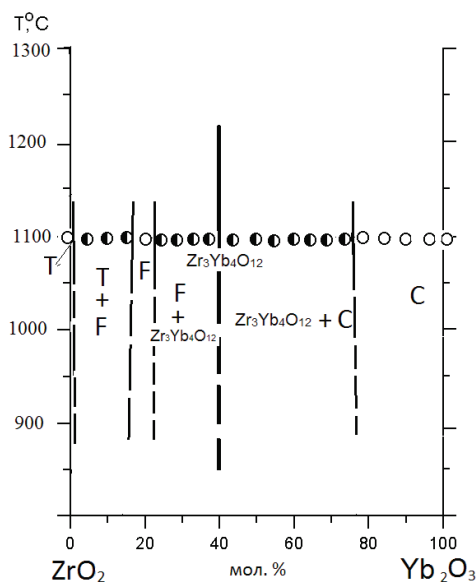


Рис. 2. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (o – однофазные, ● – двухфазные образцы).

В системе ZrO_2 - Yb_2O_3 обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , кубической (С) модификации Yb_2O_3 , а также упорядоченной δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$), кристаллизующейся в ромбоэдрической структуре, которые разделены двухфазными полями (Т + F), (F + δ) и (δ + С), соответственно.

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации М- ZrO_2 .

Таблица 1

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С, 12415 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, нм	Параметры элементарных ячеек фаз, (нм)				
ZrO_2	Yb_2O_3		$\langle C \rangle$	$\langle F \rangle$	δ		
					<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>
1	2	3	4	5	6	7	8
0	100	$\langle C \rangle$	1.041	-	-	-	-
10	90	$\langle C \rangle$	1.0418	-	-	-	-
15	85	$\langle C \rangle$	1.0416	-	-	-	-
20	80	$\langle C \rangle$	1.0403	-	-	-	-
25	75	$\delta_{\text{незн.сл}} + \langle C \rangle$	1.0402	-	-	-	-
30	70	$\delta_{\text{незн.сл}} + \langle C \rangle$	1.0396	-	-	-	-
35	65	$\delta + \langle C \rangle$	1.0404	-	0.9718	0.9049	0.931
40	60	$\delta + \langle C \rangle$	1.0388	-	0.9716	0.8943	0.920
45	55	$\delta + \langle C \rangle$	1.0394	-	0.9662	0.8972	0.929
50	50	$\delta + \langle C \rangle$	1,0385	-	0.9668	0.8965	0.927
55	45	$\delta + \langle C \rangle$	1,0387	-	0.9662	0.8967	0.928
57	43	$\delta + \langle C \rangle$	1.0341	-	0.9654	0.8964	0.929
58	42	$\delta + \langle C \rangle_{\text{сл}}$	-	-	0.9654	0.8973	0.930
59	41	$\delta + \langle C \rangle_{\text{сл}}$	-	-	0.9650	0.8935	0.926
60	40	δ	-	-	0.9644	0.8973	0.930
61	39	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5161	0.9645	0.8977	0.931
62	38	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5158	0.9643	0.8958	0.929
63	37	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5158	0.9642	0.8951	0.928
64	36	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5155	0.9639	0.8957	0.930
65	35	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5157	0.9624	0.8967	0.932
70	30	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5145	-	-	-
75	25	$\langle F \rangle + \delta$	-	0.5152	0.9648	0.8917	0.924
80	20	$\langle F \rangle$	-	0.5132			
85	15	$\langle F \rangle + \langle T \rangle_{\text{сл}}^*$	-	0.5124			
90	10	$\langle F \rangle + \langle T \rangle_{\text{сл}}^*$	-	0.5126			
91	9	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^*$	-	0.5128			
92	8	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5137, b = 0.5258, c = 0.5216, \beta = 98.8314)$	-	0.5127			

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7	8
93	7	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5260, b = 0.5206, c = 0.5211, \beta = 95.6292)$	-	0.5123	-	-	-
94	6	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5153, b = 0.5269, c = 0.5218, \beta = 99.3813)$	-	0.5124	-	-	-
95	5	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5632, b = 0.5339, c = 0.5210, \beta = 103.8001)$	-	0.5123	-	-	-
96	4	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5215, b = 0.5054, c = 0.5449, \beta = 94.1303)$	-	0.5105	-	-	-
97	3	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5252, b = 0.5148, c = 0.5468)$	-	0.5121	-	-	-
98	2	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow (a = 0.5121, b = 0.5246, c = 0.5408, \beta = 98.0915)$	-	0.5117	-	-	-
99	1	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* (a = 0.5026, b = 0.5237, c = 0.5222, \beta = 95.7721)$	-	-	-	-	-
99.5	0.5	$\langle F \rangle_{\text{об}} + \langle T \rangle^* (a = 0.5218, b = 0.5200, c = 0., \beta = 92.3343)$	-	-	-	-	-
100	0	$\langle M \rangle (a = 0.5172, b = 0.5180, c = 0.5291, \beta = 95.5728)$	-	-	-	-	-

*) При заданных условиях ($T = 1100 \text{ }^\circ\text{C}$, 12415 ч, на воздухе) тетрагональная модификация $T\text{-ZrO}_2$ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации $M\text{-ZrO}_2$.

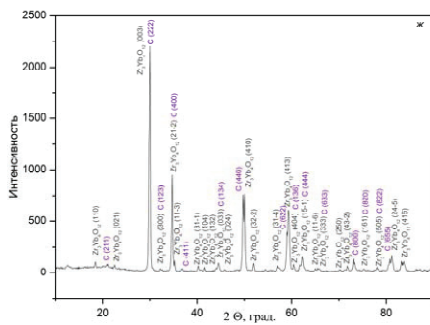
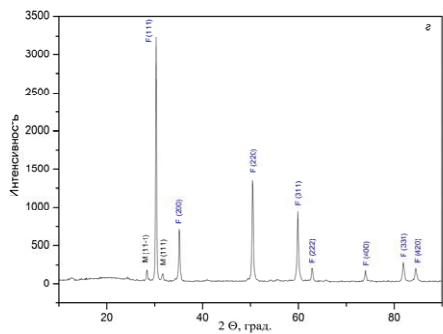
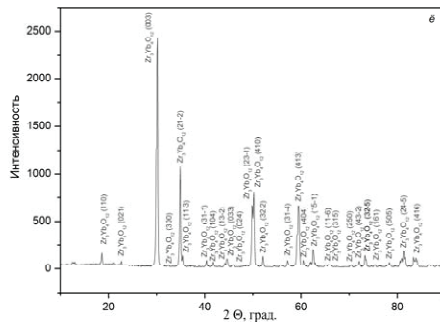
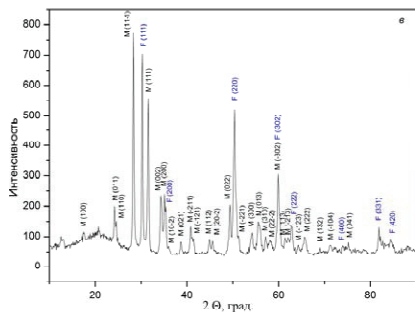
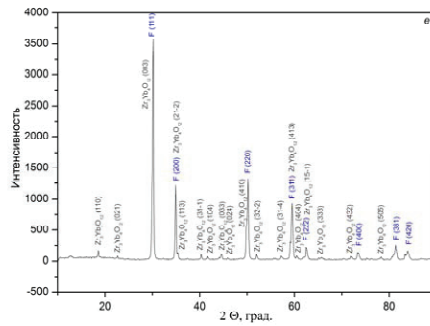
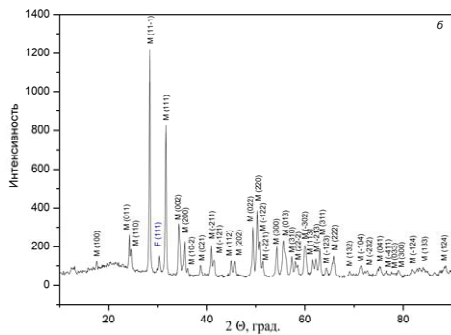
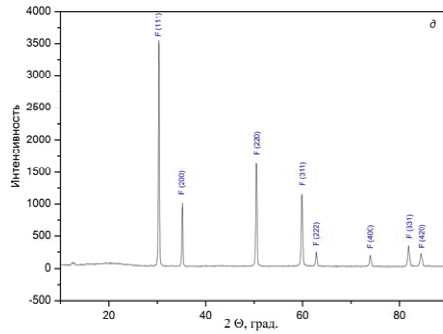
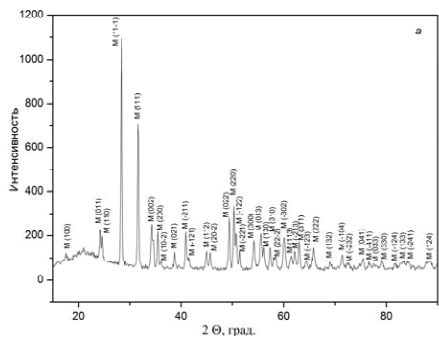
Обозначения фаз: $\langle T \rangle$ – твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 ; $\langle F \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 ; $\langle C \rangle$ – твердые растворы на основе кубической модификации Yb_2O_3 ; δ – упорядоченная фаза $Zr_3Yb_4O_{12}$ ромбоэдрической структуры.

Другие обозначения: осн. – фаза, составляющая основу сл. – следы фазы; \uparrow – содержание фазы увеличивается, \downarrow – уменьшается.

Растворимость Yb_2O_3 в $T\text{-ZrO}_2$ невелика и составляет ~ 0.5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие области твердых растворов в системе $ZrO_2\text{-Yb}_2O_3$ при $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА (табл. 1) установлены границы двухфазной области ($T + F$), которая простирается от 0.5 до 15 мол. % Yb_2O_3 . Образцы, содержащие 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 определяют границы двухфазной области ($F + T$). На дифрактограмме двухфазного образца ($F + T$), содержащего 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , четко видны линии, характерные для F-фазы ZrO_2 . Интенсивность пиков фазы типа флюорита $F\text{-ZrO}_2$ постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2 -3 мол. % Yb_2O_3 интенсивности пиков двух фаз отличаются незначительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фаз со структурой типа флюорита и тетрагональной модификации ZrO_2 (рис. 3 в). С помощью формулы (3), установлено, что количество кубической фазы в указанном составе составляет 48 %. Зависимость количества F-фазы от концентрации оксида иттербия в гетерогенной области ($F + T$), приведена в табл. 2.

Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С



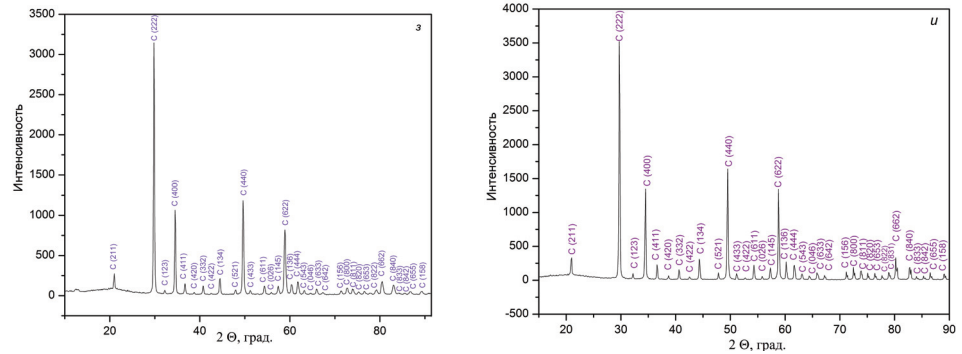


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$ после обжига образцов при 1100 °С:
 а) 100 мол. % ZrO_2 , (Т*);
 б) 99 мол. % ZrO_2 – 1 мол. % Yb_2O_3 , (Т*+F);
 в) 97 мол. % ZrO_2 – 3 мол. % Yb_2O_3 , (Т*+F);
 д) 80 мол. % ZrO_2 – 20 мол. % Yb_2O_3 , (F);
 е) 60 мол. % ZrO_2 – 40 мол. % Yb_2O_3 (δ);
 ж) 58 мол. % ZrO_2 – 42 мол. % Yb_2O_3 (δ + C);
 з) 20 мол. % ZrO_2 – 80 мол. % Yb_2O_3 (C);
 и) 100 мол. % Yb_2O_3 (C);

Область гомогенности твердых растворов на основе F- ZrO_2 простирается от 75 до 85 мол. % ZrO_2 при 1100 °С.

Таблица 2
 Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F- ZrO_2 в гетерогенной области (Т + F) системы $ZrO_2 - Yb_2O_3$ при температуре 1100 °С

Химический состав, мол. %		Объем элементарных ячеек фаз, нм ³		Количество F- ZrO_2 в составе, %
ZrO_2	Yb_2O_3	<F>	<Т>*	
99.5	0.5	-	0.1481	4
99	1	-	0.1376	11
98	2	0.1340	0.1438	25
97	3	0.1343	0.1473	48
96	4	0.1330	0.1427	61
95	5	0.1346	0.1521	74
94	6	0.1345	0.1398	83
93	7	0.1346	0.1420	85
92	8	0.1348	0.1392	92
91	9	0.1348	-	93
90	10	0.1347	-	96

*) При данных условиях (Т = 1100 °С, 12415 ч, на воздухе) модификация Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 .

Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5124$ нм для двухфазного образца (F + T), содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5152$ нм для гетерогенного состава (F + δ), содержащего 75 мол. % ZrO_2 -25 мол. % Yb_2O_3 (рис. 2, табл. 1). Согласно данным, РФА в образцах, содержащих 10 и 15 мол. % Yb_2O_3 при температуре 1100 °С обнаружена одна фаза F- ZrO_2 , тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие в малом количестве (ниже порога чувствительности РФА) второй анизотропной фазы M- ZrO_2 , которая проявляется в виде коричневых кристаллов. В то же время, образец, содержащий 20 мол. % Yb_2O_3 , по данным РФА и петрографии характеризуется наличием только одной изотропной фазы – F- ZrO_2 .

Упорядоченная δ -фаза ($Yb_4Zr_3O_{12}$) находится в равновесии с фазами кубической симметрии и присутствует в гетерогенных областях (F + δ , C + δ), отвечает стехиометрическому составу 40 мол. % Yb_2O_3 с отношением $a/c = 1.0748$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 0.9644$ нм, $c = 0.8973$ нм при 1100 °С. Полученные результаты согласуются с данными [4].

В области с высоким содержанием Yb_2O_3 образуются твердые растворы на основе кубической модификации С-типа оксидов РЗЭ. Границы области гомогенности С- Yb_2O_3 составляют 80-100 мол. % Yb_2O_3 . Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.043$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1.0402$ нм для гетерогенного состава (δ + C), содержащего 25 мол. % ZrO_2 -75 мол. % Yb_2O_3 , (рис. 2, табл. 1).

ВЫВОДЫ

Изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов, а также упорядоченная δ -фаза ($Yb_4Zr_3O_{12}$) с ромбоэдрической структурой. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (С) модификации Yb_2O_3 и δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$). Показано, что упорядоченная δ -фаза отвечает стехиометрическому составу 40 мол. % Yb_2O_3 . Используя результаты наших предыдущих исследований [15] установлено, что растворимость Yb_2O_3 (Dy_2O_3) в решетке ZrO_2 не изменяется с изменением ионного радиуса Ln^{3+} и составляет 0.5 мол. %. В то время, как область гомогенности кубических твердых растворов С-типа увеличивается от 75 до 80 мол. % для Yb_2O_3 и Dy_2O_3 , соответственно. Количество фазовых полей в системе ZrO_2 - Yb_2O_3 по сравнению с системой ZrO_2 - Dy_2O_3 [15] увеличивается за счет образования δ -фазы ($Yb_4Zr_3O_{12}$). Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

Работа выполнена при поддержке МОН Украины (грант № М 206-2017, совместный проект Украина – Индия).

Стаття надійшла до редакції 02.11.2017

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Борик М.А., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю. Особенности методики исследования кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // Заводская лаборатория. «Диагностика материалов». – 2012. – Т. 78. – С. 26-30.
2. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. Mixed oxides of hte типу MO_2 (fluorite) – M_2O_3 very phase studies in the system $\text{ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ (M=Sc, Yb, Er, Dy) // J. Solid State Chem. – 1970. – Vol. 1. – P. 545-553. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
3. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. – 1971. – Vol. 8, N 2. – P. 161-180.
4. Fabrichnaya O., Seifert H.J. Thermodynamic assessment of the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ system // Calphad. – 2010. – Vol. 34 – P. 206–214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.03.001>
5. Angeles-Chavez C., Salas P., Diaz-Torres L.A., E. de la Rosa, Esparza R., Perez R. Structural and Chemical Characterization of $\text{Yb}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ System by HAADF-STEM and HRTEMС // Microsc. Microanal. – 2009 – Vol. 15. – P. 46–53. <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927609090047>
6. Corman G. S. and Stubican V. S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ // J. Am. Ceramic Soc. – 1985. – Vol. 68, N 4 – P. 174–181. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x>
7. Лопато Л.М., Редько В.П., Герасимюк Г.И. Синтез некоторых цирканатов (гафнатов) РЗЭ // Порошковая металлургия. – 1990. – № 4. – С. 73-75.
8. Lakiza S.M., Red'ko V.P., Lopato L.M. The $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 3-4. – P. 60–69. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
9. Lakiza S.M., Zaitseva Z.O., Lopato L.M. Physicochemical materials research $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Phase diagram. II. Liquidus surface // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 5-6. – P. 338-343. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9025-3>
10. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ phase diagram. III. Solidus surface // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N 7-8. – P. 420-427. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9036-0>
11. Lakiza S.M., Red'ko V. P., Lopato L. M. Physicochemical materials research $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ Phase diagram. IV. Vertical sections. // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2008. – Vol. 47, N. 9-10 – P. 577 – 585. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9061-z>
12. Chong W. Experimental and Computational Phase Studies of the ZrO_2 -based Systems for Thermal Barrier Coatings // Dissertation an der Universität Stuttgart Max-Planck-Institut für Metallforschung. 2006. – 183 p.
13. Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R. and Duran P. Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 -rich region of the $\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system // J. Mater. Sci. – 1993. – Vol. 28 – P. 3451–3456. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01159821>
14. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка, 2010. – 470 с.
15. Корниенко О.А., Коричев С.Ф., Богатырева Ж.Д., Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системе $\text{ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С // Вестник ОНУ. Химия. – 2016 – Т. 21 – № 3(59) – С. 77-87. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592)

Стаття надійшла до редакції 06.11.2017

О. А. Корнієнко¹, О. Р. Андрієвська^{1,2}, О. І. Биков¹, Ж. Д. Богатирьова³

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Кржижановського, 3, м. Київ, 03680, Україна

²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут» ім. Ігоря Сікорського, кафедра хімічної технології кераміки та скла, проспект Перемоги, 37, корпус 21, м. Київ, 03056, Україна

³Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, відділ композиційних матеріалів, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, м. Київ, 03680, Україна, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO_2 - Yb_2O_3 ПРИ 1100 °С

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі ZrO_2 - Yb_2O_3 при температурі 1100 °С в усьому інтервалі концентрацій. Зразки отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 °С. Для дослідження взаємодії в системі ZrO_2 - Yb_2O_3 при 1100 °С термообробку зразків проводили в печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) 12342 год. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3.5 град/хв. Охолодження проводили разом з піччю. За допомогою методів рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі тетрагональної (Т) і кубічної (F) модифікацій ZrO_2 , кубічної (С) модифікації Yb_2O_3 , а також впорядкованої δ -фази ($Yb_4Zr_3O_{12}$), що кристалізується в ромбоєдричній структурі, які розділені двофазними полями (F + T), (F + δ) та (δ + С), відповідно. Границі області гомогенності С- Yb_2O_3 складають 80-100 мол. % Yb_2O_3 при 1100 °С. Параметри елементарних комірок твердих розчинів зменшуються від $a = 1.043$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1.0402$ нм для гетерогенного складу (δ + С), що містить 25 мол. % ZrO_2 -75 мол. % Yb_2O_3 при 1100 °С. Тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 при заданих умовах не загартовуються, замість них спостерігали утворення моноклінної М- модифікації ZrO_2 . Розчинність Yb_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика і складає 0.5 мол. %. Встановлено границі двофазної області (Т + F), яка простягається від 0.5 до 15 мол. % Yb_2O_3 . Зразки, що містять 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Yb_2O_3 , 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Yb_2O_3 визначають границі двофазної області (F + T). Область гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 простягається від 85 до 75 мол. % ZrO_2 . Параметри елементарних комірок змінюються від $a = 0.5124$ нм для зразка, що містить 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5152$ нм для гетерогенного складу (F + δ), що містить 75 мол. % ZrO_2 -25 мол. % Yb_2O_3 .

Ключові слова: фазові рівноваги, діаграма стану, тверді розчини, періоди кристалічних решіток, функціональна кераміка.

O. A. Kornienko¹, E. R. Andrievskaya^{1,2}, O. I. Bukov¹, J. D. Bogatryyova³

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, Ukraine NASU, Kiev, Department of Functional ceramics based on rare-earths, 3 Krzhizhanovsky str., Kyiv, 03680, Ukraine

²National technical university of Ukraine «Igor Sikorsky Kiev Polytechnic Institute», Department of chemical technology for ceramics and glass, 37 Pobedy Ave., Bld. 21, Kyiv, 03056, Ukraine

³Physics and Technology Institute of Metal and Alloys NAS of Ukraine, Department of composite materials, 34/1 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine, e-mail: kornienkooksana@ukr.net

PHASE EQUILIBRIA IN THE ZrO_2 - Yb_2O_3 SYSTEM AT 1100 °C

Phase equilibria in the binary ZrO_2 - Yb_2O_3 system at 1100°C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100°C. To study phase relationships at 1100°C the as-prepared samples were thermally treated in the furnace with heating elements based on Fecral (H23U5T) at 1100°C (for 12415 in air). The heating rate was 3.5°C/min. It was established that in the ZrO_2 - Yb_2O_3 system there exist fields of solid solutions based on cubic (C) modification of Yb_2O_3 , tetragonal (T) crystal modifications of ZrO_2 , cubic modification of ZrO_2 with fluorite-type structure (F) and δ -phase of $Yb_4Zr_3O_{12}$ which are separated by wide two phase fields (F + T) and (F + δ) and (δ + C). The boundaries of the homogeneity field for C- Yb_2O_3 solid solutions were determined from samples containing 80-100 mol % Yb_2O_3 at heat treatment 1100°C (12415 h). The lattice parameter of the unit cell decreased from $a = 1.043$ nm in pure Yb_2O_3 to $a = 1.0402$ nm for sample containing 25 mol % ZrO_2 -75 mol % Yb_2O_3 . The solubility of Yb_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. It is the solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- ZrO_2 under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- ZrO_2 was found. The homogeneity field of F- ZrO_2 in the concentration range of 85-75 mol % ZrO_2 at 1100 °C was established. The lattice parameters of the unit cell increased from $a = 0.5124$ nm for sample containing 85 mol % ZrO_2 -15 mol % Yb_2O_3 to $a = 0.5152$ nm the two-phase (F+ δ) sample containing 75 mol % ZrO_2 -25 mol % Yb_2O_3 .

Keywords: phase equilibria, phase diagram, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional materials.

REFERENCES

1. Borik M.A., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Lomonova E.E., Milovic F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Seryakov S.V., Tabachkova N.Y. *Features of a technique of research of crystals of partially stabilized zirconia*. Factory Laboratory. «Diagnosis of materials.» 2012, vol. 78, pp. 26-30. (in Russian).
2. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. *Mixed oxides of hte typy MO_2 (fluorite) - M_2O_3 very phase studies in the system ZrO_2 - M_2O_3 ($M=Sc, Yb, Er, Dy$)* - J. Solid State Chem., 1970, vol. 1, pp. 545-553. [http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
3. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161-180.
4. Fabrichnaya O., Seifert H. J. *Thermodynamic assessment of the ZrO_2 - Yb_2O_3 - Al_2O_3 system*. Calphad, 2010, vol. 34, pp. 206-214. <http://dx.doi.org/10.1016/j.calphad.2010.03.001>
5. Angeles-Chavez C., Salas P., Diaz-Torres L. A., Rosa E. de la, Esparza R., Perez R. *Structural and Chemical Characterization of Yb_2O_3 - ZrO_2 System by HAADF-STEM and HRTEM*. Microsc. Microanal., 2009, vol. 15, pp. 46-53. <http://dx.doi.org/10.1017/S1431927609090047>
6. Corman G. S. and Stubican V. S. *Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO_2 - Yb_2O_3 - Y_2O_3* , J. Am. Ceramic Soc., 1985, vol. 68, no 4, pp. 174-181. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x>

7. Lopato L. M., Red'ko V. P., Gerasimuk G. I. *Synthesis of some tsirkanatov (gafnata) REE* – Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1990, no 4, pp. 73-75. (in Russian).
8. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. *The Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 3-4, pp. 60–69. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
9. Lakiza S. M., Zaitseva Z. O., Lopato L. M. *Physicochemical materials research Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 Phase diagram. II. Liquidus surface*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 5-6, pp. 338-343. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9025-3>
10. Lakiza S. M., Red'ko V. P., L. M. Lopato *Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 phase diagram. III. Solidus surface*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 7-8, pp. 420-427. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9036-0>
11. Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. *Physicochemical materials research Al_2O_3 - ZrO_2 - Yb_2O_3 Phase diagram. IV. Vertical sections*. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2008, vol. 47, no 9-10, pp. 577 – 585. <http://dx.doi.org/10.1007/s11106-008-9061-z>
12. Chong W. *Experimental and Computational Phase Studies of the ZrO_2 -based Systems for Thermal Barrier Coatings*. Dissertation an der Universität Stuttgart Max-Planck-Institut für Metallforschung. 2006, 183 p.
13. Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R. and Duran P. *Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO_2 -rich region of the ZrO_2 - Yb_2O_3 system* J. Mater. Sci., 1993, vol. 28, pp. 3451–3456. <http://dx.doi.org/10.1007/BF01159821>
14. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the systems of hafnia, zirconia, yttria with rare-earth oxides*. Kiev, Naukova dumka, 2010. 470 p. (in Russian)
15. Kornienko O.A., Korychev S.F., Bogatryyova J.D., Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the ZrO_2 - Dy_2O_3 system at 1100 °C*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2016 vol. 21, no 3(59), pp. 77-87. [http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](http://dx.doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592) (in Russian).