

УДК 541.123.3

**О. А. Корнієнко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,  
відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Кржижанівського 3,  
м. Київ 03142, Україна, kornienkooksana@ukr.net

### ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С

За допомогою методів рентгенівського фазового аналізу досліджено фазові рівноваги та структурні перетворення в системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$ . Побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при 1500 °С. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі тетрагональної (Т) модифікації  $ZrO_2$ , кубічної (С) модифікації  $Dy_2O_3$  та кубічної модифікації типу флюориту (F)  $ZrO_2(CeO_2)$ . Визначено межі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

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

Матеріали на основі діоксиду цирконію стабілізованого оксидами рідкісноземельних елементів мають широкий спектр використання: конструкційна кераміка, кисневі датчики, електрокераміка, теплозахисні покриття та ін. Діоксид цирконію характеризується унікальним комплексом фізичних та механічних властивостей, що дозволяє його використовувати для виробництва виробів конструкційного та функціонального призначення [1-4].

Відомості про фазові рівноваги в системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  є суперечливі. Іноді результати наведені з порушенням правила фаз Гібса [5]. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у вище вказаній системі є досить актуальним. Фазові рівноваги в граничних подвійних системах досліджені досить надійно [7-17]. Фазові рівноваги в подвійній системі  $CeO_2-Dy_2O_3$  досліджено в [5-6]. Найбільш достовірні дані про будову системи  $CeO_2-Dy_2O_3$  представлені в [6]. Встановлено, що в системі  $CeO_2-Dy_2O_3$  утворюються два типу твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F- $CeO_2$  та C- $Dy_2O_3$ , які розділені двофазним полем (F + C). Межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- $CeO_2$ , C- $Dy_2O_3$  визначені складами, що містять 0–20 і 90–100 мол. %  $Dy_2O_3$  при 1500 °С.

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом церію досліджено в роботах [7–10]. В низькотемпературній області (1500 °С) діаграми стану системи  $ZrO_2-CeO_2$  виявлено існування наступних фаз: тетрагональної T- $ZrO_2$  в інтервалі від 0 до 18 мол. %  $CeO_2$  та кубічної зі структурою типу флюориту F- $CeO_2$  в інтервалі від 56 до 100 мол. %  $CeO_2$ , а також широку двофазну область (F+T) в інтервалі концентрацій 18–56 мол. %  $CeO_2$  [10].

Фазові рівноваги в подвійній системі  $ZrO_2-Dy_2O_3$  досліджено в [11-17]. Встановлено, що при 1500 °С утворюються області твердих розчинів на основі тетрагональної (Т), кубічної (F) модифікацій  $ZrO_2$  і кубічної (С) модифікації  $Dy_2O_3$ , що розділені між собою двофазними областями (F + T) та (С + F), відповідно [16, 17].

У даній роботі вперше побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження готували зразки, складі яких лежать на двох променях:  $ZrO_2-(50\text{ мол. \% } CeO_2-50\text{ мол. \% } Dy_2O_3)$ ,  $CeO_2-(45\text{ мол. \% } ZrO_2-55\text{ мол. \% } Dy_2O_3)$  та двох ізоконцентраціях  $20\text{ мол. \% } ZrO_2$  і  $20\text{ мол. \% } Dy_2O_3$ . Експериментальні точки показано на рис. 1.

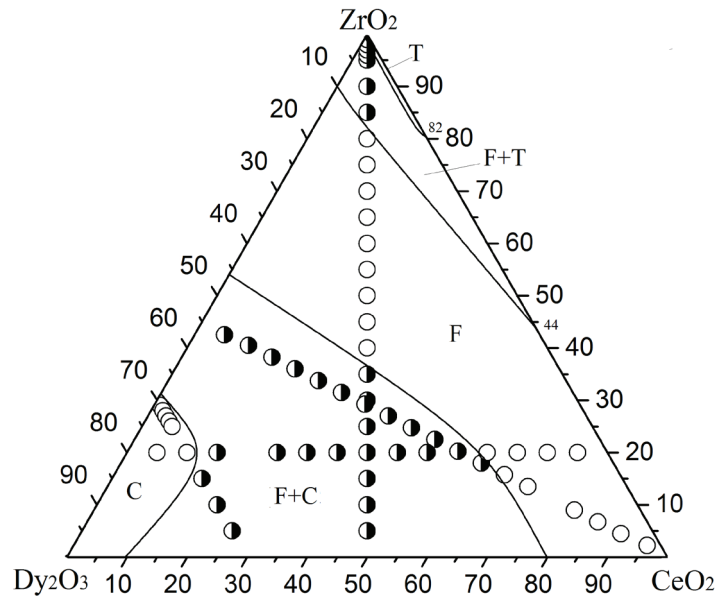


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

Fig. 1. Isothermal section at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  for the system  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  (○ – single-phase samples; ● – two-phase samples.)

Як вихідні речовини використовували цирконій азотнокислий  $ZrO(NO_3)_2$ , церій азотнокислий  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  марки «ч», азотну кислоту марки «ч.д.а.»,  $Dy_2O_3$  з вмістом основного компоненту  $99.99\text{ \%}$ . Оксиди перед зважуванням просушували в муфелі при  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком  $1-5\text{ мол. \%}$ . Наважки оксидів розчиняли у  $HNO_3$  (1:1), випарювали та прожарювали при  $800\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром  $5\text{ мм}$  і висотою  $4\text{ мм}$  однобічним пресуванням у сталевій прес-формі без зв'язки під тиском  $10-30\text{ МПа}$ . Для гомогенізації шихт вибрано двостадійний режим термообробки: в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 1679 год., що дозволяє позбутися залишків нітратів і у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ( $MoSi_2$ ) при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 150 год. у повітрі, в результаті якого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно з діаграмою стану системи. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю

3.5 град/хв. Випал зразків був неперервним. Через деякий час перевіряли повноту синтезу. Потім зразки перетирали, пресували та піддавали наступній термообробці. Охолодження проводили разом з піччю. В області низьких температур ( $\leq 1250$  °C) фазові рівноваги, що включають процеси розпаду та впорядкування, встановлюються досить повільно внаслідок малої швидкості дифузійних процесів в катіонній підґратці, що обумовлює необхідність довготривалого відпалу зразків [18].

Рентгенівський фазовий аналіз (РФА) зразків виконували за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі ( $CuK_{\alpha}$ -випромінювання, Ni – фільтр). Крок сканування складав 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів  $2\theta$  від 10 до 100°. Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Об'єм елементарної комірки визначали за допомогою даних розрахунку параметрів комірки, отриманих рентгенівським методом:

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

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

Визначення процентного вмісту кубічної фази  $ZrO_2$  в гетерогенній області проводили за допомогою формули [19]:

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

де  $I_{\text{к}}^{111}$  – інтегральна інтенсивність піку кубічної фази;

$I_{\text{м}}^{11-1}$  – інтегральна інтенсивність піку моноклінної фази.

У потрійній системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при 1500 °C нові фази не виявлені. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем. При 1500 °C в системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) модифікації  $ZrO_2$ , кубічної (С) модифікації  $Dy_2O_3$ , кубічної модифікації типу флюориту (F)  $CeO_2$  ( $ZrO_2$ ).

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при 1500 °C (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, випалених при 1500 °C, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при вказаній температурі, приведені в табл. 1.

Для визначення положення меж фазових полів наряду з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 2).

В області з високим вмістом  $ZrO_2$  утворюються тверді розчини на основі тетрагональної (Т) модифікації  $ZrO_2$ . Вузьке поле зазначених вище твердих розчинів витягнуте вздовж сторони, що обмежує подвійну систему  $ZrO_2-CeO_2$  (0–18 мол. %  $CeO_2$ ). Розчинність  $Dy_2O_3$  в Т- $ZrO_2$  невелика і складає ~ 0,5 мол. %. На дифрак-

Таблиця 1

Фазовий склад і параметри елементарних комірок фаз системи  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  після випалу зразків при 1500 °С, 150 год. (за даними РФА)

Table 1

Phase composition and lattice parameters of the phases in the  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  system, annealed at 1500°C for 150 h (XRD data)

Хімічний склад, мол. %		Фазовий склад та параметри елементарних комірок фаз, нм		Параметри елементарних комірок фаз, нм ( $a \pm 0,0002$ )	
ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<F>	<C>
1	2	3	4	5	6
Переріз ZrO <sub>2</sub> – (50 мол. % CeO <sub>2</sub> – 50 мол. % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
5	47,5	47,5	<F>+<C>	0,5367	-
10	45	45	<F>+<C>	0,5350	-
15	42,5	42,5	<F>+<C>	0,5350	-
20	40	40	<F>+<C>	0,5335	-
25	37,5	37,5	<F>+<C>	0,5424	-
30	35	35	<F>+<C>	0,5316	-
35	32,5	32,5	<F>+<C>	0,5305	-
40	30	30	<F>	0,5293	-
45	27,5	27,5	<F>	0,5283	-
50	25	25	<F>	0,5266	-
55	22,5	22,5	<F>	0,5249	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
60	20	20	<F>	0,5244	-
65	17,5	17,5	<F>	0,5215	
70	15	15	<F>	0,5202	-
75	12,5	12,5	<F>	0,5187	-
80	10	10	<F>	0,5172	-
85	7,5	7,5	<F> оен.+ <T>* (a = 0.521, b = 0.5392, c = 0.5223, β = 98.347)	0,5158	-
90	5	5	<F> + <T>*↑ (a = 0.532, b = 0.5331, c = 0.5309, β = 97.102)	0,5152	-
95	2,5	2,5	<F> + <T>*↑ (a = 0.526, b = 0.5211, c = 0.5410, β = 95.063)	0,5141	-
96	2	2	<F>↓ + <T>*↑ (a = 0.521, b = 0.5196, c = 0.5416, β = 93.848)	0,5147	-
97	1,5	1,5	<F>↓ + <T>*↑ (a = 0.521, b = 0.5194, c = 0.5557, β = 93.567)	-	
98	1	1	<F>↓ + <T>*↑ (a = 0.521, b = 0.5199, c = 0.5470, β = 93.796)	-	
99	0,5	0,5	<F>сл. + <T>* (a = 0.527, b = 0.5259, c = 0.5275, β = 97.447)		
Переріз $CeO_2$ – (45 мол. % $ZrO_2$ – 55 мол. % $Dy_2O_3$ )					
42,5	5	52,5	<F>+<C>	0,5271	-
40,5	10	49,5	<F>+<C>	0,5278	-
38,25	15	46,75	<F>+<C>	0,5288	-
36	20	44	<F>+<C>	0,5299	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
98	1	1	$\langle F \rangle_{\downarrow} + \langle \Gamma \rangle_{* \uparrow}$ ( $a = 0,521$ ; $b = 0,5199$ ; $c = 0,5470$ ; $\beta = 93,796$ )	-	-
99	0,5	0,5	$\langle F \rangle_{\text{сл.}} + \langle \Gamma \rangle_{*}$ ( $a = 0,527$ ; $b = 0,5259$ ; $c = 0,5275$ ; $\beta = 97,447$ )		
Переріз $\text{CeO}_2$ – (45 мол. % $\text{ZrO}_2$ – 55 мол. % $\text{Dy}_2\text{O}_3$ )					
42,5	5	52,5	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5271	-
40,5	10	49,5	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5278	-
38,25	15	46,75	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5288	-
36	20	44	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5299	-
33,75	25	41,25	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5303	-
31,5	30	38,5	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5308	-
29,25	35	35,75	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5316	-
27	40	33	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5324	-
24,75	45	30,25	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5333	-
22,5	50	27,5	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5341	-
20,25	55	24,75	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5350	-
18	60	22	$\langle F \rangle + \langle C \rangle$	0,5352	-
15,75	65	19,25	$\langle F \rangle$	0,5356	-
13,5	70	16,5	$\langle F \rangle$	0,5368	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6
9	80	11	<F>	0,5380	-
6.75	85	8,25	<F>	0,5386	-
4,5	90	5,5	<F>	0,5391	-
2.25	95	2,75	<F>	0,5396	-
Ізоконцентрага 20 мол. % $ZrO_2$					
20	5	75	<C>	-	-
20	10	70	<C>	-	-
20	15	65	<F>+<C>	-	-
20	25	55	<F>+<C>	0,5322	-
20	30	50	<F>+<C>	0,5322	-
20	35	45	<F>+<C>	-	-
1	2	3	4	5	6
20	45	35	<F>+<C>	0,5340	-
20	50	30	<F>+<C>	0,5341	-
20	60	20	<F>	0,5349	-
20	65	15	<F>	0,5353	-
20	70	10	<F>	0,5359	-

Закінчення таблиці 1

1	2	3	4	5	6
20	75	5	<F>	0,5360	-
Ізоконцентра 70 мол. % Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>					
29	1	70	<C>	-	1,0585
28	2	70	<C>	-	1,0598
27	3	70	<C>	-	1,0595
26	4	70	<C>	-	1,0607
25	5	70	<C>	-	1,0609
15	15	70	<F>+<C>	0,5322	1,0642
10	20	70	<F>+<C>	0,5327	1,0665
5	25	70	<F>+<C>	0,5341	1,0608

\* При заданих умовах (T=1500 °C, 150 год., на повітрі) тетрагональна модифікація T-ZrO<sub>2</sub> не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації M-ZrO<sub>2</sub>; Умовні позначення фаз: <T> – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO<sub>2</sub>; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO<sub>2</sub>;

\* At given conditions (T=1500 °C for 150 h in air) the tetragonal modification of T-ZrO<sub>2</sub> does not become hardened, instead of it was observed the formation of monoclinic modification of M-ZrO<sub>2</sub>. Designation of phases: <T> solid solutions based on tetragonal modification of ZrO<sub>2</sub>; <C> solid solutions based on cubic modification of Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> solid solutions based on cubic modification with fluorite-type structure of ZrO<sub>2</sub>(CeO<sub>2</sub>);



тограмі двофазного зразка (F + T), що містить 99 мол. %  $ZrO_2$ -0,5 мол. %  $CeO_2$ -0,5 мол. %  $Dy_2O_3$ , чітко видно лінії, характерні для F- $ZrO_2$ . Інтенсивність ліній, що належать кубічній модифікації з структурою типу флюориту F- $ZrO_2$  поступово збільшується із зменшенням кількості оксиду цирконію і при досягненні складу, що містить 95 мол. %  $ZrO_2$ -2,5 мол. %  $CeO_2$ -2,5 мол. %  $Dy_2O_3$  інтенсивність ліній двох фаз стає однаковою, що свідчить про майже рівне співвідношення фаз. Використовуючи формулу (3), було визначено, що вміст кубічної фази у даному складі становить 49 %. Дані про зміну вмісту кубічної F фази  $ZrO_2$  в гетерогенній області (F + T) наведено в табл. 2.

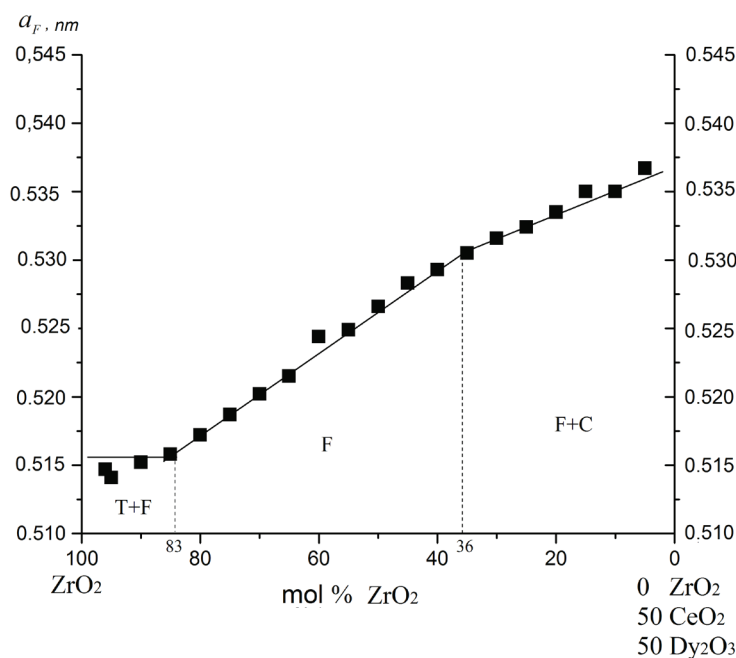


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом  $ZrO_2$ -(50 мол. %  $CeO_2$ -50 мол. %  $Dy_2O_3$ ) у системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  після випалу зразків при 1500 °C.

Fig. 2. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $ZrO_2$ -(50 mol. %  $CeO_2$ -50 mol. %  $Dy_2O_3$ ) section in the system  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  heat treated at 1500 °C.

Наявність двофазної області (F + T) було підтверджено наступними складами: 99 мол. %  $ZrO_2$ -0,5 мол. %  $CeO_2$ -0,5 мол. %  $Dy_2O_3$ , 98 мол. %  $ZrO_2$ -1 мол. %  $CeO_2$ -1 мол. %  $Dy_2O_3$ , 97 мол. %  $ZrO_2$ -1,5 мол. %  $CeO_2$ -1,5 мол. %  $Dy_2O_3$ , 96 мол. %  $ZrO_2$ -2 мол. %  $CeO_2$ -2 мол. %  $Dy_2O_3$ , 95 мол. %  $ZrO_2$ -2,5 мол. %  $CeO_2$ -2,5 мол. %  $Dy_2O_3$ , 90 мол. %  $ZrO_2$ -5 мол. %  $CeO_2$ -5 мол. %  $Dy_2O_3$ , 85 мол. %  $ZrO_2$ -7,5 мол. %  $CeO_2$ -7,5 мол. %  $Dy_2O_3$ . Слід відзначити, що тверді розчини на основі T-модифікації  $ZrO_2$  не загартовуються при використаних режимах охоло-

дження. На дифрактограмах, отриманих при кімнатній температурі, присутні лінії, характерні для M-ZrO<sub>2</sub>.

Таблиця 2

Характеристика складів гетерогенної області (Т + F) в системі  
ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1500 °С

Table 2

Characteristics of the heterogeneous region (T + F) compositions  
in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1500 °C

Хімічний склад, ZrO <sub>2</sub> мол. %			Об'єм елементарної комірки, нм <sup>3</sup>		Вміст F-ZrO <sub>2</sub> в складі, %
ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<F>	<T>*	
99	0,5	0,5	-	0,1449	3,5
98	1	1	-	0,1479	4
97	1,5	1,5	-	0,1499	14
96	2	2	0,1363	0,1465	26
95	2,5	2,5	0,1359	0,1477	49
90	5	5	0,1368	0,1494	85
85	7,5	7,5	0,1372	0,1453	95

\* При заданих умовах (Т=1500 °С, 150 год., на повітрі) тетрагональна модифікація Т-ZrO<sub>2</sub> не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації М-ZrO<sub>2</sub>.

\*At given conditions (T=1500 °C for 150 h in air) the tetragonal modification of T-ZrO<sub>2</sub> does not become hardened, instead of it was observed the formation of monoclinic modification of M-ZrO<sub>2</sub>.

В області з низьким вмістом ZrO<sub>2</sub> утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації оксиду диспрозію. Поле зазначених твердих розчинів вигнуто в напрямку сторони обмежуючої подвійної системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. Межа області гомогенності С-модифікації Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-10 мол. % CeO<sub>2</sub>) і ZrO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-31 мол. % ZrO<sub>2</sub>). Гранична розчинність С фази вздовж ізоконцентрат 20 мол. % ZrO<sub>2</sub> та 70 мол. % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> складає 12 мол. % CeO<sub>2</sub>. Параметри елементарної комірки при цьому змінюються від  $a = 1,0584$  нм для складу, що містить 29 мол. % ZrO<sub>2</sub>-1 мол. % CeO<sub>2</sub>-70 мол. % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до  $a = 1,0642$  нм для двофазного зразка, що містить 15 мол. % ZrO<sub>2</sub>-15 мол. % CeO<sub>2</sub>-70 мол. % Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вздовж ізоконцентрати 70 мол.% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 1, табл. 1.).

Область гомогенності твердого розчину типу флюориту (F) простягається від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0-20 мол.% Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> (0-44 ZrO<sub>2</sub>) і ZrO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (90-53 ZrO<sub>2</sub>). Характерною особливістю даного ізотемічного перерізу є неперервна взаємна роз-

чинність ізоструктурних кубічних фаз оксидів церію та цирконію типу флюориту та утворення неперервного ряду твердих розчинів на їх основі. Параметри елементарних комірок фази типу флюориту змінюються від  $a = 0,5367$  нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 5 мол.%  $ZrO_2$ –47,5 мол.%  $CeO_2$ –47,5 мол.%  $Dy_2O_3$  до  $a = 0,5293$  нм для однофазного зразка, що містить 40 мол.%  $ZrO_2$ –30 мол.%  $CeO_2$ –30 мол.%  $Dy_2O_3$ , та до  $a = 0,5158$  нм для гетерогенного складу (F+T), що містить 85 мол.%  $ZrO_2$ –7,5 мол.%  $CeO_2$ –7,5 мол.%  $Dy_2O_3$  вздовж променя  $ZrO_2$ –(50 мол.%  $CeO_2$ –50 мол.%  $Dy_2O_3$ ). А також від  $a = 0,5271$  нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 42,5 мол.%  $ZrO_2$ –5 мол.%  $CeO_2$ –52,5 мол.%  $Dy_2O_3$  до  $a = 0,5356$  нм для однофазного зразка, що містить 15,75 мол.%  $ZrO_2$ –65 мол.%  $CeO_2$ –19,25 мол.%  $Dy_2O_3$ , вздовж променя  $CeO_2$ –(45 мол.%  $CeO_2$ –55 мол.%  $Dy_2O_3$ ).

Таким чином, з наведених вище даних випливає, що в системі  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  при 1500 °C в рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: F – *Fm3m*, C – *Ia3*. Подібна структура кристалічних ґраток і значна протяжність вказаних фаз обумовлює переважний характер твердих розчинів на основі фаз типу флюориту (F) і кубічної (C) модифікації оксидів рідкісноземельних елементів та їх двофазних сумішей в потрібній системі. Незначну площу ізотермічного перерізу займає область гомогенності твердого розчину на основі T- $ZrO_2$ . Отримані результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів та розробки нових функціональних матеріалів з покращеними характеристиками.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kilner J.A., Burriel M. Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells // Ann. Rev. Mat. Res. – 2014. – Vol. 44 – P. 366-393. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113426>
2. Ramesh S., James Raju K. C., Vishnuvardhan Reddy C. Preparation and characterization of  $Ce_{1-x}Dy_xSr_yO_{2.8}$  system // Trans. Nonferrous Met. Soc. China – 2014. – Vol. 24, N 2 – P. 393-400. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63074-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63074-0)
3. Prado-Gomgala J., Schmidts R., Espindola-Canutoa J., Ramos-Alvarez P., Morana E. Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth (RE) doped ceria  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$  // J. Power Sources – 2012. – Vol. 209, N 1 – P. 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.082>
4. Grover V., Tyagi A.K. Inter matrix fuels: materials for futuristic nuclear reactors // Founder's day special issue – 2008. – N 297 – P. 160-164.
5. Grover V., Tyagi A.K. Ternary phase relations in  $CeO_2-DyO_{1.5}-ZrO_2$  system // Ceram. Int. – 2013. – Vol. 39 – P. 7563–7569 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
6. Корниченко О.А., Андриевская Е.Р. Фазовые соотношения в системе  $CeO_2-Dy_2O_3$  при температуре 1500 °C // Современные проблемы физического материаловедения. – Киев, ИПМ НАН Украины – 2014, N 23 – С. 4-9.
7. Longo V., Roitti S. Solid state phase relations in the system  $CeO_2-ZrO_2$  // Ceramurgia Int. – 1971. – Vol. 1, N 1. – P. 4-10.
8. Yoshimura M., Tani E., Somiya S. The confirmation of phase equilibria in the system  $ZrO_2-CeO_2$  below 1400 °C // Solid State Ionics – 1981. – N 3/4 – P. 477-481. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90136-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90136-3)
9. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Revised phase diagram of the system  $ZrO_2-CeO_2$  below 1400 °C // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – Vol. 66, N 7 – P. 506-510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>
10. Duran P., Gonzales M., Moure C., Jurado J.R., Pascual C. A new tentative phase equilibrium diagram for the  $ZrO_2-CeO_2$  system in air // J. Mater. Sci. – 1990. – Vol. 25 – P. 5001-5006.
11. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // J. Mater. Sci. – 1980. – Vol. 15 – P. 1701-1708.
12. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Intern. Hautes Temper. Refract. – 1971. – Vol. 8, N 2. – P. 161-180.
13. Thornter M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. Mixed oxides of the type  $MO_2$  (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. – P. 545-553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)

14. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. Structure and certain properties of solid solutions in  $ZrO_2$ - $Dy_2O_3$  (R=Sm, Dy) systems // Neorg. Mater. – 1981. – Vol. 17. – P. 2066-2070.
15. Wang C., Zinkevich M., Aldinger F. Experimental study and thermodynamic assessment of the  $ZrO_2$ - $DyO_{1.5}$  system // Int. J. Mat. Res – 2007. – Vol. 98, N 2. – P. 91-98. <https://doi.org/10.3139/146.101441>
16. Корниенко О.А., Коричев С.Ф., Богатырева Ж.Д., Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системе  $ZrO_2$ - $Dy_2O_3$  при 1100°C // Вісник ОНУ. Хімія. – 2016. – Т. 21, № 3 – С. 77-87. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592)
17. Корниенко О.А., Андриевская Е.Р., Богатырева Ж.Д., Коричев С.Ф. Фазовые равновесия в системе  $ZrO_2$ - $Dy_2O_3$  при температурах 1100, 1500 °С // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2016. – Т. 27, № 50. – С. 39-48. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2017-27-05>
18. Андриевская Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. – К.: Наук. думка, 2010. – 470 с.
19. Уманский Я.С., Скоков Ю.А. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.

Стаття надійшла до редакції 02.04.2019

### О. А. Корниенко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины,  
Отдел функциональной керамики на основе редких земель, ул. Кржижановского 3, г.  
Киев 03142, Украина, kornienkooksana@ukr.net

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Dy_2O_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500 °С

С помощью методов рентгенофазового анализа исследовано фазовые равновесия и структурные превращения в  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Dy_2O_3$ . Построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Dy_2O_3$  при 1500 °С. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе тетрагональной (Т) модификации  $ZrO_2$ , кубической (С) модификации  $Dy_2O_3$  и кубической модификации типа флюорита (F)  $ZrO_2$ ( $CeO_2$ ). Определены границы фазовых полей и параметры элементарных ячеек образующихся фаз.

**Ключевые слова** фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы, функциональная керамика.

### О. А. Korniienko

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3  
Krzhynzhovskoho str., 03680, Kyiv, Ukraine, kornienkooksana@ukr.net

## PHASE RELATION STUDIES IN THE $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Dy_2O_3$ SYSTEM AT 1500 °C

The systems containing ceria, dysprosium and zirconia are perspective for the development of energy saving technological solutions and solid oxide fuel cells (SOFC). Ceramics based on  $ZrO_2$  is used as a high temperature electrolyte for SOFC. The solid solutions based on  $CeO_2$  are the most perspective electrolytes, operating at moderate temperatures, because of their ionic conductivity and high sensitivity to changes of oxygen partial pressure is much higher than ones of  $ZrO_2$  stabilized with  $Y_2O_3$  (YSZ).

In the present work, first the phase equilibria and physicochemical properties for solid solutions in the ternary  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Dy_2O_3$  system at temperature 1500 °C (150 h) in air were studied by X-ray diffraction in the overall concentration range of compositions.

Cerium oxide nitrate  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  and zirconium oxide nitrate  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  of grade «ch» (above 98%, dysprosium oxide (99.99 % produced by Merck Corp.) and analytical-grade nitric acid were used as the starting materials. Samples were prepared with a concentration step of 1-5 mol % from nitrate solutions with subsequent evaporation and decomposition of

nitrate into oxides through annealing at 1200 °C for 2 h. Powders were pressed in pellets (diameter 5 mm, height 4 mm) under a pressure of 10-30 MPa.

XRD analysis of samples was performed by powder procedure on a DRON-3 apparatus at ambient temperature under  $CuK\alpha$  radiation. Scanning step was 0.05-0.1 degrees in the range  $2\theta = 15-90^\circ$ . Lattice parameters were calculated by the least square method using the LATTIC computer code with an error of not lower than 0.0001 nm for the cubic phase.

Any new phase in the ternary system was revealed at 1500 °C. The structure of the boundary binary systems defines the phase equilibria in the  $ZrO_2-CeO_2-Dy_2O_3$  system. Solid solutions based on tetragonal (T) modification  $ZrO_2$ , cubic (C) modification  $Dy_2O_3$  and cubic with fluorite-type structure (F) modifications  $CeO_2$  ( $ZrO_2$ ) were determined.

**Keywords:** phase equilibria, phase diagram, solid solutions, functional ceramics.

## REFERENCES

1. Kilner J.A., Burriel M. *Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells*. Ann. Rev. Mat. Res. 2014, vol. 44, pp. 366-393. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070813-113426>
2. Ramesh S., James Raju K. C., Vishnuvardhan Reddy C. *Preparation and characterization of  $Ce_{1-x}Dy_xSr_yO_{2-\delta}$  system*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2014, vol. 24, pp. 393-400. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(14\)63074-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(14)63074-0)
3. Prado-Gomgala J., Schmidts R., Espindola-Canutoa J., Ramos-Alvarez P., Morana E. *Increased ionic conductivity in microwave hydrothermally synthesized rare-earth (RE) doped ceria  $Ce_{1-x}RE_xO_{2-(x/2)}$* . J. Power Sources. 2012, vol. 209, no 1, pp. 163-171. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.082>
4. Grover V., Tyagi A.K. *Inter matrix fuels: materials for futuristic nuclear reactors*. Founder's day special issue. 2008, no 297, pp. 160-164.
5. Grover V., Tyagi A.K. *Ternary phase relations in  $CeO_2-DyO_{1.5}-ZrO_2$  system*. Ceram. Int., 2013, vol. 39, pp. 7563-7569. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
6. Kornienko O.A., Andrievskaya E.R. *Phase relations in the  $CeO_2-Dy_2O_3$  system at 1500 °C*. Current problems of physical material science. 2014, no 23, pp. 4-9. (in Russian).
7. Longo V., Roitti S. *Solid state phase relations in the system  $CeO_2-ZrO_2$* . Ceramurgia Int., 1971, vol. 1, no 1, pp. 4-10.
8. Yoshimura M., Tani E., Somiya S. *The confirmation of phase equilibria in the system  $ZrO_2-CeO_2$  below 1400 °C*. Solid State Ionics., 1981, no 3/4, pp. 477-481. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90136-3](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90136-3)
9. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. *Revised phase diagram of the system  $ZrO_2-CeO_2$  below 1400 °C*. J. Am. Ceram. Soc., 1983, vol. 66, no 7, pp. 506-510. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb10591.x>
10. Duran P., Gonzales M., Moure C., Jurado J.R., Pascual C. *A new tentative phase equilibrium diagram for the  $ZrO_2-CeO_2$  system in air*. J. Mater. Sci., 1990, vol. 25, pp. 5001-5006.
11. Pascual C., Duran P. *Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system*. J. Mater. Sci., 1980, vol. 15, pp. 1701-1708.
12. Rouanet A. *Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these*. Rev. Intern. Hautes Temper. Refract., 1971, vol. 8, no 2, pp. 161-180.
13. Thormber M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. *Mixed oxides of the type  $MO_2$  (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, pp. 545-553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
14. Gavriush A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. *Structure and certain properties of solid solutions in  $ZrO_2-Dy_2O_3$  ( $R=Sm, Dy$ ) systems*. Neorg. Mater., 1981, vol.17, pp. 2066-2070.
15. Chong W., Zinkevich M., Aldinger F. *Experimental study and thermodynamic assessment of the  $ZrO_2-DyO_{1.5}$  system*. Int. J. Mat. Res., 2007, vol. 98, pp. 91-98. <https://doi.org/10.3139/146.101441>
16. Kornienko O.A., Korychev S.F., Bogatyryova 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, pp. 77-87. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3\(59\).79592](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2016.3(59).79592). (in Russian).
17. Kornienko O.A., Andrievskaya E.R., Bogatyryova J.D., Korychev S.F. *Phase equilibria in the  $ZrO_2-Dy_2O_3$  system at 1100 to 1500 °C*. Kharkov University Bulletin. Chemical Series., 2016, no 27, pp. 39-48. <https://doi.org/10.26565/2220-637X-2017-27-05>. (in Russian).
18. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the systems of hafnia, zirconia, yttria with rare-earth oxides*. Naukova dumka, Kiev, 2013, 472 p. (in Russian).
19. Umansky Y.S., Skokov Y.A. *Crystallography, X-ray and electron microscopy*. Metallurgy, Moscow, 1982, 632 p. (in Russian).