

УДК 541.123.3

Ю. В. Юрченко, С. Ф. Корічев, Г. К. Барщевська, К. І. Забіяка

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, відділ функціональної кераміки на основі рідкісних земель, вул. Омеляна Пріцака, 3, м. Київ, 03680, Україна; e-mail: y.yurchenko@ipms.kyiv.ua

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ПОТРІЙНОЇ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ ПРИ 1100 °C

Методом рентгенофазового аналізу досліджено фазові рівноваги в системі на основі діоксидів цирконію, гафнію та оксиду лантану. За отриманими даними побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °C. Утворення нових фаз в дослідженій системі не встановлено. Визначено, що область гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору розташована в концентраційному інтервалі 35-38 мол% La_2O_3 вздовж променя $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол\% } \text{ZrO}_2\text{--}50 \text{ мол\% } \text{HfO}_2)$. Вздовж зазначеного променя структурні параметри елементарних комірок впорядкованої структури типу пірохлору змінюються від $a = 1,0761 \text{ нм}$ для двофазного зразка (М+Ру) 47,5 мол% ZrO_2 – 47,5 мол% HfO_2 – 5 мол% La_2O_3 до $a = 1,0772 \text{ нм}$ для граничного складу твердого розчину та, зрештою, до $a = 1,0781 \text{ нм}$ для гетерогенного складу (А+Ру) 10 мол% ZrO_2 – 10 мол% HfO_2 – 80 мол% La_2O_3 .

Ключові слова: діаграма стану, тверді розчини, діоксиди гафнію та цирконію, періоди кристалічних ґраток, функціональна кераміка.

Матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами рідкісноземельних елементів привертають значну увагу наукової спільноти. Велика зацікавленість до даних матеріалів пов'язана з їх фізико-хімічними властивостями та широким спектром використання в якості, наприклад, теплозахисних покриттів [1–3], твердих електролітів [4], сцинтиляційних матеріалів [5–6], матеріалів для атомної енергетики тощо. При легуванні діоксидів цирконію та гафнію оксидами рідкісноземельних елементів утворюється упорядкована фаза з кубічною структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{A}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Zr, Hf}$). Матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ характеризується нижчими значеннями теплопровідності в порівнянні зі стандартним матеріалом 8YSZ (2,1 Вт/м·К при 1000 °C), що використовується на даний час в промисловості. При температурі 1000 °C вони мають наступні значення теплопровідності: $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1,8 Вт/м·К), $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1,9 Вт/м·К), $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1,5 Вт/м·К), $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1,7 Вт/м·К), $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (1,4 Вт/м·К) [7]. В роботі [8] зазначається, що при додаванні HfO_2 спостерігається значне зниження теплопровідності для матеріалів зі структурою типу пірохлору. Завдяки нетоксичності та інертності для живих організмів, системи на основі HfO_2 можна застосовувати для діагностики та терапії *in vivo* [9]. Крім зазначених властивостей, HfO_2 має високий показник заломлення ($n \sim 2,1$ при 550 нм) [5–6], широку заборонену зону (5,3–5,9 еВ) [10] та прозорість у ближньому УФ (нижче 300 нм) та ІЧ (10 мкм) світлових діапазонах [5], що дозволяє використовувати його в якості оптичного матеріалу. Теоретичним підґрунтям при створенні нових матеріалів є діаграми стану багатокомпонентних систем. Беручи до уваги значну

різноманітність областей використання матеріалів на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованими оксидами РЗЕ, тощо – дослідження фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ є необхідним як з наукової так і з практичної точки зору.

Граничні подвійні системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ та $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3$ досліджені авторами [11–15]. В роботах [11–12] представлена діаграма стану подвійної системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$. Встановлено, що зазначена система відноситься до числа систем з необмеженою розчинністю компонентів в твердому та рідкому станах [11]. Для зазначеної системи характерне утворення твердих розчинів на основі моноклінної (М), тетрагональної (Т) та кубічної (F) кристалічних модифікацій вихідних компонентів. В системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2$ зі збільшенням концентрації HfO_2 відбувається підвищення температур фазових перетворень $\text{M} \leftrightarrow \text{T}$ та $\text{T} \leftrightarrow \text{F}$.

Системи $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3$ досліджено в роботах [13–15]. Оскільки діоксиди гафнію та цирконію є кристалографічними аналогами – їх діаграми стану мають подібну будову, яка характеризується наявністю областей гомогенності на основі тетрагональної (Т) та моноклінної (М) модифікацій $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$, високотемпературної кубічної (Х) та гексагональних (Н і А) модифікацій La_2O_3 , кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту $\text{F--ZrO}_2(\text{HfO}_2)$, а також упорядкованої фази $\text{Pu--La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)$ з кубічною структурою типу пірохлору. Цирконат та гафнат лантану плавиться конгруентно при температурах 2280°C [14] та $2460 \pm 25^\circ\text{C}$ [15], відповідно. Ліквідус систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ характеризується наявністю двох евтектичних точок з координатами (75 мол% ZrO_2 , 2220°C) та (37,5 мол% ZrO_2 , 2030°C) [14] та (77 мол% HfO_2 , 2330°C) та (35 мол% HfO_2 , 2070°C) [15]. Область гомогенності впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ знаходиться в концентраційному інтервалі 73–62 мол% при температурі 2100°C [15]. Розчинність La_2O_3 в моноклінній модифікації становить менше 2 мол%. Координати відповідальності за перетворення $\text{M--HfO}_2 \leftrightarrow \text{T--HfO}_2$ евтектоїдної точки ($1770 \pm 10^\circ\text{C}$, 98 мол% HfO_2) [15]. Фазові рівноваги в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ за температур 1250 та 1500°C досліджені в роботі [16].

В даній роботі вперше досліджена взаємодія оксидів цирконію, гафнію та лантану при 1100°C , а також побудований відповідний ізотермічний переріз.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Як вихідні реагенти було використано $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 зі вмістом основних компонентів 99,99 % та нітратну кислоту марки ЧДА. Синтезовані порошки пресували в таблетки без використання зв'язуючих матеріалів при тиску 10–30 МПа, термообробку одержаних зразків проводили в лабораторній муфельній печі *Snol 6.7/1300* при температурі 1100°C протягом 11700 годин на повітрі. Фазовий склад зразків визначали за допомогою методу рентгенофазового аналізу (РФА) на приладі ДРОН-3 (CuK α –випромінювання) з кроком сканування 0,05–0,1°, експозицією 4 с в інтервалі вимірювання $15^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC. Ідентифікацію фазового складу проводили з використанням бази даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPSDS International Center for Diffraction Data 1999). Процентний вміст фази зі структурою типу флюориту (F) в гетерогенній області визначали за рівнянням:

$$\%(F) = (I_{\text{к}}^{111} / (I_{\text{к}}^{111} + I_{\text{м}}^{11-1})) \cdot 100 \quad (1)$$

де $I_{\text{к}}^{111}$ – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (111) кубічної структури;
 $I_{\text{м}}^{11-1}$ – інтегральна інтенсивність дифракційного піку (11-1) моноклінної фази.
 Об'єм елементарної комірки моноклінної симетрії обчислювали за рівнянням:

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

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

За результатами проведеного дослідження та отриманими результатами побудованого ізотермічного перерізу системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С (рис. 1). Хімічний та фазовий склад зразків та параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі після термообробки при 1100 °С – наведені в таблиці.

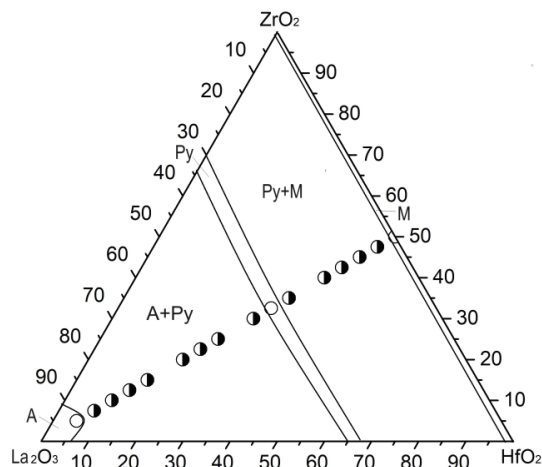


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при температурі 1100 °С (○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

Fig. 1. Isothermal section of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ phase diagram at 1100 °C (○ – single-phase, ● – two-phase samples)

Спираючись на власні попередні дослідження [16] було встановлено, що в дослідженій системі разом із зниженням температури від 1500 до 1100 °С спостерігається зменшення кількості фазових полів. Ймовірно це пов'язано з тетрагонально-моноклінним перетворенням $\text{M} \leftrightarrow \text{T}$. При зазначеній температурі в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ утворюються три ряди неперервних твердих розчинів різної протяжності на основі: моноклінної (М) модифікації $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$, гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , а також упорядкованої структури типу пірохлору $\text{Py-La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)$.

Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу з урахуванням гетерофазних областей займають кубічні тверді розчини на основі впорядкованої структури типу пірохлору. Зазначена область гомогенності розташована в концентраційному інтервалі 35–38 мол% La_2O_3 вздовж променя La_2O_3 –(50 мол% ZrO_2 –50 мол% HfO_2). Параметри елементарних комірок впорядкованої структури типу пірохлору змінюються від $a = 1,0761$ нм для двофазного складу (М+Ру) 47,5 мол% ZrO_2 –47,5 мол% HfO_2 –5 мол% La_2O_3 до $a = 1,0772$ нм для граничного складу твердого розчину та до $a = 1,0781$ нм для гетерогенного складу (А+Ру) 10 мол% ZrO_2 –10 мол% HfO_2 –80 мол% La_2O_3 зразків вздовж променя La_2O_3 –(50 мол% ZrO_2 –50 мол% HfO_2). Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору представлена на рис. 2. З представленої залежності слідує, що параметр елементарних комірок упорядкованої кубічної фази зі структурою типу пірохлору (Ру) збільшується з підвищенням вмісту оксиду лантану.

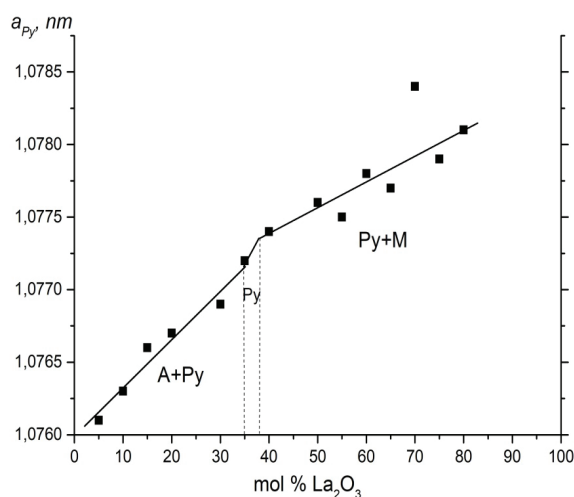


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок фази зі структурою типу пірохлору (Ру) вздовж променя La_2O_3 –(50 мол% ZrO_2 –50 мол% HfO_2)

Fig. 2. Concentration dependence of unit cell parameters of pyrochlore-type (Py) solid solutions along the La_2O_3 –(50 mol% ZrO_2 –50 mol% HfO_2) constant ratio line

З використанням відомостей з літературних джерел встановлено, що утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору є характерним для систем рядів ZrO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 [17–19] та ZrO_2 – HfO_2 – Ln_2O_3 [20] ($\text{Ln}=\text{Nd}$ – Gd). З пониженням температури у всіх зазначених системах буде спостерігатись звуження концентраційного інтервалу зазначеного неперервного ряду.

Вздовж граничної подвійної системи ZrO_2 – HfO_2 утворюється неперервний ряд твердого розчину на основі моноклінної структури вихідних компонентів.

Таблиця

Хімічний та фазовий (за даними РФА) склади системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$
після термообробки зразків при 1100 °С протягом 11700 годин

Table

Chemical content and phase composition (by XRD) of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system
after 11700 hours at 1100 °C

Хімічний склад, мол%			Фазовий склад	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0,0002$ нм)						
ZrO ₂	HfO ₂	La ₂ O ₃		<A*>		Py	<M>			
				<i>a</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β , °
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Промінь La ₂ O ₃ –(50 мол, ZrO ₂ % –50 мол% HfO ₂)										
0	0	100	<A*>	0,6513	0,3846	–	–	–	–	–
5	5	90	<A*>	0,6535	0,3838	–	–	–	–	–
7,5	7,5	85	Py+<A*>	0,6517	0,3836	–	–	–	–	–
10	10	80	Py+<A*>	0,6535	0,3854	1,0781	–	–	–	–
12,5	12,5	75	Py+<A*>	0,6518	0,3842	1,0779	–	–	–	–
15	15	70	Py+<A*>	0,6534	0,3847	1,0784	–	–	–	–
17,5	17,5	65	Py+<A*>	0,6520	0,3834	1,0777	–	–	–	–
20	20	60	Py+<A*>	0,6522	0,3849	1,0778	–	–	–	–
22,5	22,5	55	Py+<A*>	0,6508	0,3848	1,0775	–	–	–	–
25	25	50	Py+<A*>	0,6501	0,3844	1,0760	–	–	–	–
30	30	40	Py+<A*>	0,6549	0,3840	1,0774	–	–	–	–
32,5	32,5	35	Py	–	–	1,0772	–	–	–	–
35	35	30	Py+<M>	–	–	1,0769				
40	40	20	Py+<M>	–	–	1,0767	0,5003	0,5119	0,5138	94,65
42,5	42,5	15	Py+<M>	–	–	1,0766	0,5083	0,5199	0,5218	94,85
45	45	10	Py+<M>	–	–	1,0763	0,5110	0,4785	0,5692	98,13
47,5	47,5	5	Py+<M>	–	–	1,0761	0,5119	0,4769	0,5721	98,46
50	50	0	<M>	–	–	–	0,5180	0,4671	0,6044	98,16

*) При заданих умовах охолодження гексагональна модифікація A- La_2O_3 у вказаних складах гідратує, тому замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації A- $\text{La}(\text{OH})_3$.

Позначення фаз: <M> – тверді розчини на основі моноклінної модифікації ZrO_2 (HfO_2); Py – впорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$)

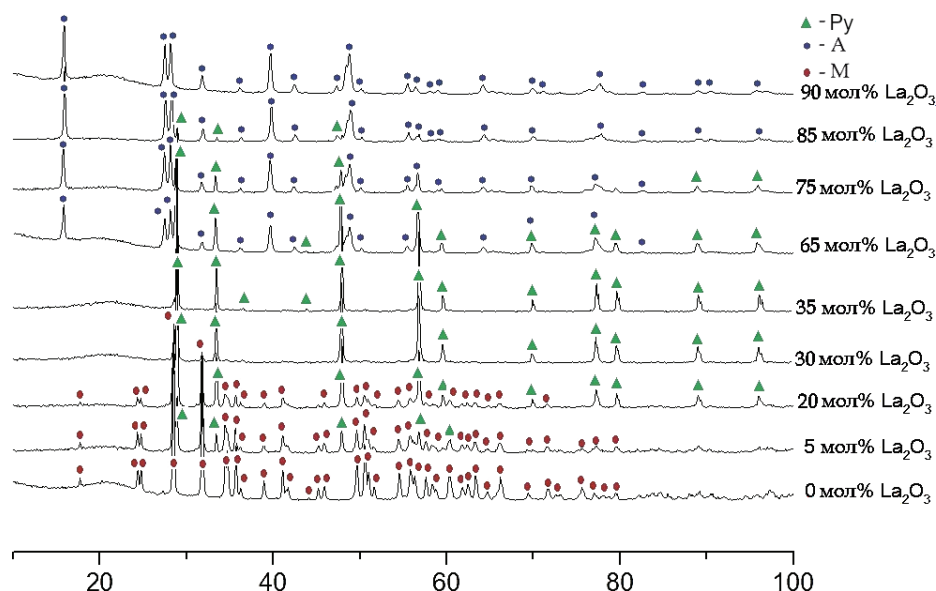


Рис. 3. Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ з термообробкою при $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. XRD patterns of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ system samples after heat treatment at $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Значної розчинності оксиду лантану в зазначеній кристалічній ґратці не спостерігається. Встановлено, що кількість кубічної фази (Py) в гетерогенних зразках (M+Py) становить 35 %, 72 %, 86 %, 94 %, 98 % для відповідних складів 5 мол%, 10 мол%, 15 мол%, 20 мол%, 30 мол% La_2O_3 . Визначений об'єм елементарних комірок моноклінної структури змінюється від $V = 0,144\text{ nm}^3$ для зразка 50 мол% $\text{ZrO}_2 - 50\text{ мол% HfO}_2 - 0\text{ мол% La}_2\text{O}_3$ до $V = 0,131\text{ nm}^3$ для гетерогенного зразка (Py+M) 40 мол% $\text{ZrO}_2 - 40\text{ мол% HfO}_2 - 20\text{ мол% La}_2\text{O}_3$.

Дифрактограми зразків системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ після їх термообробки за температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$ представлено на рис. 3. В куті з високим вмістом оксиду лантану La_2O_3 утворюється область гомогенності на основі гексагональної модифікації A- La_2O_3 . Межі зазначеної області визначають однофазний 5 мол% $\text{ZrO}_2 - 5\text{ мол% HfO}_2 - 90\text{ мол% La}_2\text{O}_3$ та двофазний (Py+M) 7,5 мол% $\text{ZrO}_2 - 7,5\text{ мол% HfO}_2 - 85\text{ мол% La}_2\text{O}_3$ склади (таблиця, рис. 3). В дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі A- La_2O_3 , однак оксид лантану у атмосфері повітря гідратує, тому замість гексагональної (A) фази La_2O_3 при зазначених режимах охолодження на дифрактограмах спостерігали характерні для гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$ піки. Параметри елементарних комірок $\text{La}(\text{OH})_3$ змінюються від $a = 0,6535\text{ nm}$, $c = 0,3838\text{ nm}$, $c/a = 0,587$ для граничного складу твердого розчину до $a = 0,6549\text{ nm}$, $c = 0,3840\text{ nm}$, $c/a = 0,586$ для гетерогенного складу 30 мол% $\text{ZrO}_2 - 30\text{ мол% HfO}_2 - 40\text{ мол% La}_2\text{O}_3$.

ВИСНОВОК

Дослідження фазових рівноваг в потрійній системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при температурі 1100 °С показало, що утворення нових фаз в системі не відбувається. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при 1100 °С характеризується утворенням трьох областей гомогенності на основі модифікацій А- La_2O_3 та М- HfO_2 , а також упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py). Зазначені області гомогенності розділені між собою широкими гетерогенними областями (F+Py) і (Py+M), відповідно.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ system // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* – 2020. – Vol. 34. – e8693. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
2. Roy C.K., Noor-A-Alam M., Choudhuri A.R., Ramana C.V. Synthesis and microstructure of Gd_2O_3 -doped HfO_2 ceramics // *Ceram. Int.* – 2012. – Vol. 38, N 3. – P. 1801–1806.
3. Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H. Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics // *Ceram. Int.* – 2018. – Vol. 44, N 15. – P. 18213–18221.
4. Morozova L.V., Kalinina, M.V., Panova, T.I., Popov V.P., Drozdova I.A., Shilova O.A. Synthesis of the study of solid solutions based on the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)$ system // *Glass Phys. Chem.* – 2017. – Vol. 43. – P. 464–470. <https://doi.org/10.1134/S1087659617050133>
5. Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A. Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films // *Thin Solid Films.* – 1991. – Vol. 203, N 2. – P. 227–250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
6. Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M. Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO_2 films // *Thin Solid Films.* – 2000. – Vol. 371, N 1. – P. 61–65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
7. Vinogradov V. Synthesis of a rare-earth doped hafnia hydrosol: towards injectable luminescent nanocolloids // *Colloids Surf. B Biointerfaces* – 2017. – Vol. 154. – P. 21–26.
8. Bakan E., Vaßen R. Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties // *J. Therm. Spray Technol.* – 2017. – Vol. 26, N 992. – P. 1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
9. Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V. The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2021. – Vol. 60. – P. 78–89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
10. Cheynet M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvire J.L. Crystal structure and band gap determination of HfO_2 thin films // *J. Appl. Phys.* – 2007. – Vol. 101, N 5. – P. 54101. <https://doi.org/10.1063/1.2697551>
11. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Tkachenko V.D., Ruban A.K. Interaction of hafnium and zirconium dioxides // *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* – 1987. – Vol. 23, N 2. – P. 259–263. (in Russian)
12. Andrievskaya E.R., Gerasimiyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. Phase equilibria in the $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CeO}_2$ system at 1500 °C // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2006. – Vol. 45. – P. 448–456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>
13. Rouanet A. Contribution a l'étude 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.
14. Андрієвська О.Р. Фазові рівноваги в системах оксидів гафнію, цирконію, ітрію з оксидами рідкісноземельних елементів // К.: «Наукова думка». – 2010. – 470 с.
15. Bastide B., Odier P., Coutures J.P. Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // *J. Am. Ceram. Soc.* – 1988. – Vol. 71, N 6. – P. 449–453.
16. Kornienko O., Yurchenko Yu., Olifan O., Samelyuk A., Zamula M., Pavlenko O. Phase relation studies in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system at 1250 °C and 1500 °C // *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* – 2024. – Vol. 16. – P.100144. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2024.100144>
17. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C // *Powder. Metall. Met. Ceram.* – 2020. – Vol. 59, N 3–4. – P. 224–231. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5>

18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1600 °C // Powder. Metall. Met. Ceram. – 2020. – Vol. 58, N 11–12. – P. 714–724. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>
19. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M. Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium // J. Eur. Ceram. Soc. – 2021. – Vol. 41. – P. 3603–3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
20. Юрченко Ю.В., Корнієнко О.А., Корічев С.Ф., Юшкевич С.В. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °C // Вісник ОНУ. Хімія. – 2023. – Т. 28, № 2 (85) – С. 72–82. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286605)

Стаття надійшла до редакції 08.10.2024

Yu. V. Yurchenko, S. F. Korichev, H. K. Barshchevskaya, K. I. Zabiya
Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the NAS of Ukraine
3 Omeliana Pritzaka St, Kyiv, 03680, Ukraine; e-mail: y.yurchenko@ipms.kyiv.ua

ISOTHERMAL SECTION OF THE $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ TERNARY DIAGRAM AT 1100 °C

The phase equilibria in the system based on zirconium, hafnium, and lanthanum oxides were studied by XRD. Based on the obtained data, an isothermal section of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ ternary diagram at 1100 °C was constructed. The samples of different compositions were prepared from nitrate solutions by evaporation, drying, and calcination at 1100 °C. It was found that a decrease in the number of phase fields is observed in the studied system, along with a reduction in temperature from 1500 to 1100 °C. This is probably due to the tetragonal-monoclinic transformation $\text{M} \leftrightarrow \text{T}$. At this temperature, three series of continuous solid solutions of different lengths are formed in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system based on: monoclinic (M, $P2_1/C$ space group) modification of $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)$, hexagonal (A, $P-3m1$ space group) modification of La_2O_3 , and an ordered pyrochlore-type structure (Py, $Fd-3m$ space group) of $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7(\text{La}_2\text{Hf}_2\text{O}_7)$. The solubility of La_2O_3 in the monoclinic modification is less than 2 mol%. The formation of new phases in the studied system was not found. Cubic solid solutions based on an ordered structure, such as pyrochlore, occupy the largest area of the isothermal section studied, considering the heterophase regions. It was found that the region of homogeneity based on the ordered phase with a pyrochlore structure is located in the concentration range of 35–38 mol% La_2O_3 along the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ mol\% ZrO}_2\text{--}50 \text{ mol\% HfO}_2)$ constant ratio line. Along the same line, the unit cell parameters of the ordered pyrochlore type structure vary from $a = 1.0761 \text{ nm}$ for the two-phase sample (M+Py) 47.5 mol% $\text{ZrO}_2\text{--}47.5 \text{ mol\% HfO}_2\text{--}5 \text{ mol\% La}_2\text{O}_3$ to $a = 1.0772 \text{ nm}$ for the boundary solid solution and to $a = 1.0781 \text{ nm}$ for the heterogeneous composition (A+Py) 10 mol% $\text{ZrO}_2\text{--}10 \text{ mol\% HfO}_2\text{--}80 \text{ mol\% La}_2\text{O}_3$. It was found that the amount of cubic phase (Py) in heterogeneous samples (M+Py) is 35 %, 72 %, 86 %, 94 %, and 98 % for the corresponding compositions of 5 mol%, 10 mol%, 15 mol%, 20 mol%, and 30 mol% La_2O_3 . The determined volume of unit cells of the monoclinic structure varies from $V = 0.144 \text{ nm}^3$ for the sample of 50 mol% $\text{ZrO}_2\text{--}50 \text{ mol\% HfO}_2\text{--}0 \text{ mol\% La}_2\text{O}_3$ to $V = 0.131 \text{ nm}^3$ for the heterogeneous sample (A+Py) of 40 mol% $\text{ZrO}_2\text{--}40 \text{ mol\% HfO}_2\text{--}20 \text{ mol\% La}_2\text{O}_3$. From the dependence shown it follows that the unit cell parameter of an ordered cubic phase with a pyrochlore (Py) structure increases with increasing lanthanum oxide content.

Keywords: phase diagram, solid solutions, hafnium and zirconium dioxides, crystal lattice periods, functional ceramics.

REFERENCES

1. Kablov E.N., Stolyarova V.L., Vorozhtcov V.A., Lopatin S.I., Shugurov S.M., Shilov A.L., Karachevtsev F.N., Medvedev P.N. *Vaporization and thermodynamics of ceramics in the $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2$ system*. Rapid Commun. Mass Spectrom., 2020, vol. 34, pp. 8693-8704. <https://doi.org/10.1002/rcm.8693>
2. Roy C.K., Noor-A-Alam M., Choudhuri A.R., Ramana C.V. *Synthesis and microstructure of Gd_2O_3 -doped HfO_2 ceramics*. Ceram. Int., 2012, vol. 38, no 3, pp. 1801-1806.
3. Li C., Ma Y., Xue Z., Yang Y., Chen J., Guo H. *Effect of Y doping on microstructure and thermophysical properties of yttria stabilized hafnia ceramics*. Ceram. Int., 2018, vol. 44, no 15, pp. 18213-18221.
4. Morozova L.V., Kalinina, M.V., Panova, T.I., Popov V.P., Drozdova I.A., Shilova O.A. *Synthesis of the study of solid solutions based on the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2)$ system*. Glass Phys. Chem., 2017, vol. 43, pp. 464-470. <https://doi.org/10.1134/S1087659617050133>
5. Lehan J.P., Mao Y., Bovard B.G., Macleod H.A. *Optical and microstructural properties of hafnium dioxide thin films*. Thin Solid Films, 1991, vol. 203, no 2, pp. 227-250. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(91\)90131-G](https://doi.org/10.1016/0040-6090(91)90131-G)
6. Nishide T., Honda S., Matsuura M., Ide M. *Surface, structural and optical properties of sol-gel derived HfO_2 films*. Thin Solid Films, 2000, vol. 371, no 1, pp. 61-65. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(00\)01010-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(00)01010-5)
7. Vinogradov V. *Synthesis of a rare-earth doped hafnia hydrosol: towards injectable luminescent nanocolloids*. Colloids Surf. B Biointerfaces, 2017, vol. 154, pp. 21-26.
8. Bakan E., Vaßen R. *Ceramic Top Coats of Plasma-Sprayed Thermal Barrier Coatings: Materials, Processes, and Properties*. J. Therm. Spray Technol., 2017, vol. 26, no 992, pp. 1010. <https://doi.org/10.1007/s11666-017-0597-7>
9. Lakiza S., Hrechanyuk M., Red'ko V. *The Role of Hafnium in Modern Thermal Barrier Coatings*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2021, vol. 60, pp. 78-89. <https://doi.org/10.1007/s11106-021-00217-1>
10. Cheynet M.C., Pokrant S., Tichelaar F.D., Rouvire J.L. *Crystal structure and band gap determination of HfO_2 thin films*. J. Appl. Phys., 2007, vol. 101, no 5, pp. 54101. <https://doi.org/10.1063/1.2697551>
11. Shevchenko A.V., Lopato L.M., Tkachenko V.D., Ruban A.K. *Interaction of hafnium and zirconium dioxides*. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 1987, vol. 23, no 2, pp. 259-263. (in Russian)
12. Andrievskaya E.R., Gerasimiyuk G.I., Kornienko O.A., Samelyuk A.V., Lopato L.M., Red'ko V.P. *Phase equilibria in the $\text{HfO}_2\text{--ZrO}_2\text{--CeO}_2$ system at 1500 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2006, vol. 45, pp. 448-456. <https://doi.org/10.1007/s11106-006-0105-y>
13. 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.
14. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in systems of hafnium, zirconium, yttrium oxides with oxides of rare earth elements*. Kyiv: "Naukova Dumka", 2010, 470 p. (in Russian)
15. Bastide B., Odier P., Coutures J.P. *Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia*. J. Am. Ceram. Soc. 1988, vol. 71, no 6, pp. 449-453.
16. Kornienko, O., Yurchenko, Yu., Olifan, O., Samelyuk, A., Zamula, M., Pavlenko, O. *Phase relation studies in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system at 1250 °C and 1500 °C*. Chem. Thermodyn. Therm. Anal., 2024, vol. 16, pp.100144-100174. <https://doi.org/10.1016/j.ctta.2024.100144>
17. Kornienko O.A., Bykov A.I., Andrievskaya E.R. *Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2020, vol. 59, no 3-4, pp. 224-231. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5>
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov A.I., Sameliuk A.V. *Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1600 °C*. Powder. Metall. Met. Ceram., 2020, vol. 58, no 11-12, pp. 714-724. <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>
19. Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Sameljuk A.V., Bataiev Yu.M. *Phase equilibrium in systems based on oxides of zirconium, lanthanum and samarium*. J. Eur. Ceram. Soc., 2021, vol. 41, pp. 3603-3613. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.01.004>
20. Yurchenko Yu.V., Kornienko O.A., Korichev S.F., Yushkevych S.V. *Isothermal section of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ ternary diagram at 1100 °C*. Visn. Odes. nac. univ., Him., 2023, vol. 28, no 2, pp. 72-82. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2\(85\).286605](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2023.2(85).286605) (in Ukrainian)