

УДК 541.123.3

О. А. Корниенко¹, С. Ф. Коричев¹, Ж. Д. Богатырева², Е. Р. Андриевская^{1,3}¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, отдел функциональной керамики на основе редких земель, ул. Кржижановского, 3, Киев, 03680, Украина,²Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, отдел композиционных материалов, бульв. Академика Вернадского, 34/1, Киев, 03680, Украина,³Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт», кафедра химической технологии керамики и стекла, пр-т Победы, 37, корпус 21, Киев, 03056, Украина,

e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Dy_2O_3$ ПРИ 1100 °С

Исследованы фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Образцы были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при 1100 °С. С помощью методов рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы; периоды кристаллических решеток, функциональная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами РЗЭ имеют широкий спектр применения: конструкционная керамика, кислородные датчики, электрокерамика, теплозащитные покрытия и т.д. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств, что позволяет успешно использовать его для производства изделий конструкционного и функционального назначения [1-7].

Фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ исследованы в интервале температур от 1150 до 2700 °С [8-13]. Ликвидус системы характеризуется наличием одной эвтектической точки ($L \rightleftharpoons F-ZrO_2 + H-Dy_2O_3$) с координатами 2270 °С, 21 мол. % ZrO_2 -79 мол. % Dy_2O_3 [9]. В работе [8] установлено, что в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ образуются твердые растворы на основе моноклинных ($M-ZrO_2$, $B-Dy_2O_3$) и кубических ($F-ZrO_2$, $C-Dy_2O_3$) модификаций исходных компонентов, а также упорядоченные фазы типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} , которые кристаллизуются в гексагональной структуре в интервале температур 1150-2000 °С. Протяженность области гомогенности твердых растворов $M-ZrO_2$ в интервале температур 1150-2000 °С не изменяется (0-2 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы типа флюорита $F-ZrO_2$ существуют в концентрационном интервале 9-45, 9-55, 8-55 и 4-57 мол. % Dy_2O_3 при температурах 1150, 1450, 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. Ниже температуры 1765 °С в указанной системе образуются упорядоченные фазы гексагональной структуры типа $M_7O_{11.5}$ (55 мол. % Dy_2O_3) и M_7O_{11} (70-95 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы на основе кубической модификации $C-Dy_2O_3$ обнаружены в области составов 95-

100 мол.% Dy_2O_3 при 1150, 1450 °С и 70-100 мол.% Dy_2O_3 , 85-95 мол.% Dy_2O_3 при 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. В области с высоким содержанием Dy_2O_3 , при температуре ~ 2000°С, обнаружены твердые растворы на основе В- Dy_2O_3 и С- Dy_2O_3 . Наличие двухфазной области (В + С) не установлено [8]. В исследованиях, представленных в [9, 10] наличие упорядоченных фаз типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} не подтверждено. В работах [12, 13] фазовые соотношения в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 исследованы при температуре 1400 °С, однако данные о протяженности фазовых полей противоречивы. Согласно данным [12] в области температур 1400-700 °С установлено наличие следующих фаз: М- ZrO_2 в интервале концентраций от 0 до 7 мол. % $DyO_{1.5}$, М + F - от 7 до 10 мол. % $DyO_{1.5}$, F- ZrO_2 - от 10 до 75 мол. % $DyO_{1.5}$, F + С - от 75 до 80 мол. % $DyO_{1.5}$ и С- Dy_2O_3 - от 80 до 100 мол. % $DyO_{1.5}$. Однако эти результаты не согласуются с данными приведенными в [13], согласно которым при 1400 °С: однофазная область (М- ZrO_2) существует в интервале концентраций 0-2.5 мол. % $DyO_{1.5}$, двухфазная область (М + F) - 2.5-15 мол. % $DyO_{1.5}$, область гомогенности твердых растворов типа флюорита (F- ZrO_2) – 15-35 мол. % $DyO_{1.5}$, гетерогенная область (F + С) – 35-90 мол. % $DyO_{1.5}$ и однофазная область (С- Dy_2O_3) - 90-100 мол. % $DyO_{1.5}$.

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 не достаточно изучены и требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие фаз в системе ZrO_2 - Dy_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 Dy_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 прокаливанию при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Достижение фазового равновесия в системах оксидов высшей огнеупорности при относительно низких температурах (≤ 1100 °С) требует продолжительных режимов обжига, поскольку диффузионные процессы гомогенизации в системе протекают с низкой скоростью []. Термообработку образцов при 1100 °С проводили в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) на протяжении 12604 часов, на воздухе. Скорость подъема и снижения температуры составляла 3,5 град/мин. Изотермическую выдержку периодически прерывали с целью контроля полноты гомогенизации. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После непрерывного обжига в течение 12604 часов изменения фазового состава 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 $2\theta = 15$ –90°. 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 LATPAC. 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 [14]:

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

где $I_{\text{к}}^{111}$ – интегральная интенсивность пика кубической фазы; $I_{\text{м}}^{11-1}$ – интегральная интенсивность пика моноклинной фазы.

Границы растворимости уточняли методом поляризационной микроскопии в случае малого содержания второй фазы, не обнаруживаемой методом РФА. Петрографические исследования проводили 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 - Dy_2O_3 при 1100 °С во всем интервале концентраций (рис. 1).

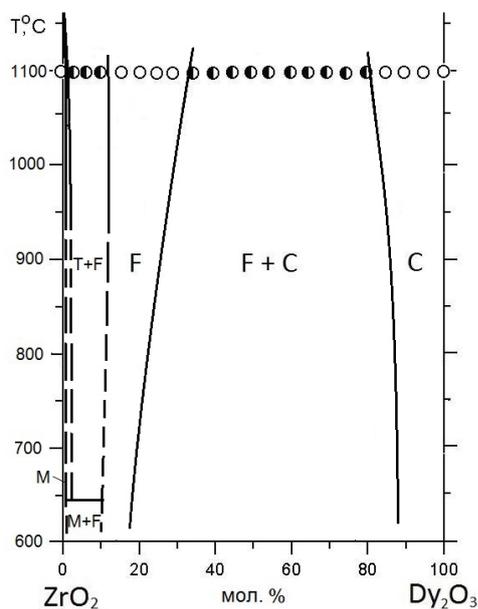


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 при 1100°С (○ - однофазные, ● - двухфазные образцы).

Исходный химический и фазовый составы образцов обожженных при 1100 °С, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице 1.

В системе ZrO_2 - Dy_2O_3 обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной Т- и кубической F- модификаций ZrO_2 , и кубической С- модификации Dy_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (Т + F) и (С + F), соответственно.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек фаз при температуре 1100 °С (рис. 2).

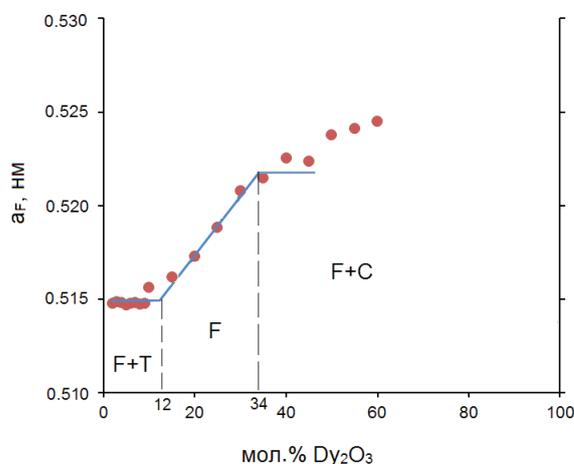


Рис. 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- ZrO_2 в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при 1100 °С.

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях тетрагональная модификация Т- ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации М- ZrO_2 . Растворимость Dy_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика и составляет ~ 0.5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 при 1100 °С представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА (табл. 1) по изменению концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе фазы типа флюорита определены границы двухфазной области (Т + F), которая простирается от 0.5 до 10 мол. % Dy_2O_3 . Образцы, содержащие 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Dy_2O_3 , 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Dy_2O_3 определяют границы двухфазной области (F + T). На дифрактограмме двухфазного образца (F + T), содержащего 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Dy_2O_3 , четко видны линии, характерные для F- фазы ZrO_2 . Интенсивность пиков фазы типа флюорита F- ZrO_2 постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2 -3 мол. % Dy_2O_3 интенсивности пиков двух фаз отличаются незначительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фаз со структурой типа флюорита и тетрагональной модификации ZrO_2 в указанном составе. С помо-

Таблица 1

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С, 12604 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, нм	Параметры элементарных ячеек фаз, (a) нм ($a \pm 0.0002$)	
1	2	3	4	5
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃		<F>	<C>
1	2	3	4	5
0	100	<C>	-	1.0655
5	95	<C>	-	1.0643
10	90	<C>	-	1.0638
15	85	<C>	-	1.0614
20	80	<C>+<F> _{сн.}	0.5299	1.0602
25	75	<C>+<F>↑	0.5298	1.0597
30	70	<C>+<F>↑	0.5292	1.0589
35	65	<C> + <F>↑	0.5299	1.0602
40	60	<C> + <F>↑	0.5255	1.0577
45	55	<C>↓ + <F>	0.5251	1.0579
50	50	<C>↓ + <F>	0.5248	1.0491
55	45	<C> _{сн.} + <F>	0.5244	-
60	40	<F>	0.5235	-
65	35	<F>	0.5225	-
70	30	<F>	0.5208	-
75	25	<F>	0.5188	-
80	20	<F>	0.5173	-
85	15	<F>	0.5162	-
90	10	<F> _{осн.} + <T>* _{сн.} (a=0.5139; c=0.5235; β=98.5932; σ=0.5274)	0.5157	-
91	9	<F> + <T>*↑ (a=0.5151; c=0.5236; β=98.2540; σ=0.5235)	0.5150	-
92	8	<F> + <T>*↑ (a=0.5122; c=0.5459; β=98.1748; σ=0.5029)	0.5147	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5
93	7	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5143$; $\sigma=0.5269$; $c=0.5230$; $\beta=98.9614$)	0.5148	-
94	6	$\langle F \rangle + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5084$; $\sigma=0.5209$; $c=0.5216$; $\beta=90.4256$)	0.5148	-
95	5	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5086$; $\sigma=0.5348$; $c=0.5473$; $\beta=90.9965$)	0.5147	-
96	4	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5122$; $\sigma=0.5299$; $c=0.5778$; $\beta=91.8831$)	0.5148	-
97	3	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^* \uparrow$ ($a=0.5245$; $\sigma=0.5165$; $c=0.5472$; $\beta=94.7749$)	0.5149	-
98	2	$\langle F \rangle \downarrow + \langle T \rangle^*$ ($a=0.5178$; $\sigma=0.5199$; $c=0.5475$; $\beta=93.2307$)	0.5147	-
99	1	$\langle F \rangle_{\text{сл.}} + \langle T \rangle^*$ ($a=0.5126$; $\sigma=0.5262$; $c=0.5477$; $\beta=91.9928$)	-	-
99.5	0.5	$\langle F \rangle_{\text{сл.}} + \langle T \rangle_{\text{ген.}}^*$ ($a=0.5244$; $\sigma=0.5154$; $c=0.5467$; $\beta=94.9098$)	-	-
100	0	$\langle T \rangle^*$ ($a=0.5172$; $\sigma=0.5177$; $c=0.5291$; $\beta=95.5728$)	-	-

*) При данных условиях ($T = 1100$ °С, 12604 ч, на воздухе) модификация $T\text{-ZrO}_2$ не закаливается, вместо нее наблюдали образование 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 Dy_2O_3 ;
Другие обозначения: осн. – фаза, составляющая основу сл. – следы фазы; \uparrow – содержание фазы увеличивается, \downarrow – уменьшается.

щью формулы (3), установлено, что количество кубической модификации $F\text{-ZrO}_2$ составляет 44 %. Зависимость количества F - фазы от концентрации оксида диспрозия в гетерогенной области ($F + T$), приведена в табл. 2.

Область гомогенности твердых растворов на основе $F\text{-ZrO}_2$ простирается от 12 до 34 мол. % Dy_2O_3 при 1100 °С. Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5208$ нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 70 мол. % ZrO_2 -30 мол. % Dy_2O_3 (рис. 2, табл. 1).

В области с высоким содержанием Dy_2O_3 образуются твердые растворы C - типа оксидов РЗЭ. Границы области гомогенности $C\text{-Dy}_2O_3$ составляют 85-100 мол. % Dy_2O_3 . Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.0655$ для чистого Dy_2O_3 до $a = 1.0602$ нм для гетерогенного состава ($F + C$), содержащего 20 мол. % ZrO_2 -80 мол. % Dy_2O_3 при 1100 °С (рис. 2, табл. 1). Согласно данным РФА в образце, содержащем 35 мол. % Dy_2O_3 при температуре 1100 °С обнаружена одна фаза $F\text{-ZrO}_2$, тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие второй изотропной фазы - $C\text{-Dy}_2O_3$ в виде прозрачных бесцветных кристаллов в малом количестве, ниже порога чувствительности РФА. В то же время образец, содержащий 30 мол. % Dy_2O_3 по данным РФА и петрографии характеризуется наличием только одной прозрачной с желтоватым оттенком изотропной

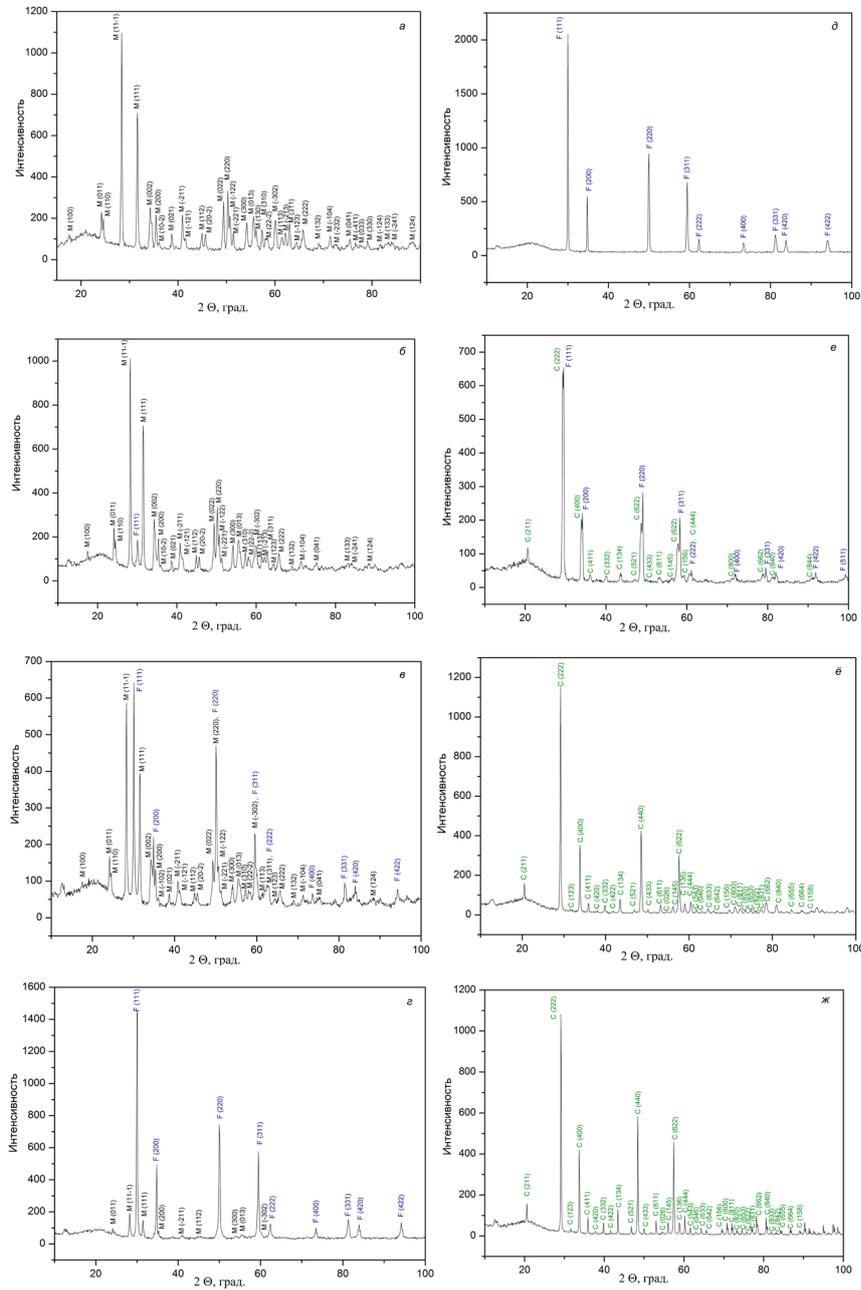


Рис. 3. Дифрактограммы образцов системы ZrO_2 – Dy_2O_3 после обжига образцов при 1100 °С:

- а) 100 мол. % ZrO_2 (T^*); б) 99 мол. % ZrO_2 – 1 мол. % Dy_2O_3 (T^*+F);
 в) 96 мол. % ZrO_2 – 4 мол. % Dy_2O_3 (T^*+F); г) 90 мол. % ZrO_2 – 10 мол. % Dy_2O_3 (T^*+F);
 д) 85 мол. % ZrO_2 – 15 мол. % Dy_2O_3 (F); е) 40 мол. % ZrO_2 – 60 мол. % Dy_2O_3 (C+F);
 ё) 15 мол. % ZrO_2 – 85 мол. % Dy_2O_3 (C); ж) 100 мол. % Dy_2O_3 (C).

фазы - F-ZrO₂. На основании этого, можно предположить, что предельная растворимость ZrO₂ в C-Dy₂O₃ при 1100 °С составляет 34 мол. %.

Таблица 2
Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F-ZrO₂ в гетерогенной области (Т + F) системы ZrO₂-Dy₂O₃ при температуре 1100 °С

Химический состав, мол. %		1100 °С		
		Объем элементарных ячеек фаз, нм ³		Количество F-ZrO ₂ в составе, %
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃	<F>	<M>*	
99.5	0.5	-	0.1472	7
99	1	-	0.1476	15
98	2	0.1364	0.1472	28
97	3	0.1365	0.1477	44
96	4	0.1364	0.1567	52
95	5	0.1363	0.1488	66
94	6	0.1364	0.1381	69
93	7	0.1364	0.1400	76
92	8	0.1364	0.1392	84
91	9	0.1366	0.1397	85
90	10	0.1371	0.1402	87

*) При заданных условиях (Т = 1100 °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO₂.

ВЫВОДЫ

Изучены фазовые равновесия в системе ZrO₂-Dy₂O₃ при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO₂, а также кубической (С) модификации Dy₂O₃. Показано, что растворимость Dy₂O₃ в F-ZrO₂ составляет 12 мол. % при 1100 °С, тогда как предельная растворимость ZrO₂ в С-Dy₂O₃ при 1100 °С составляет 34 мол. %. Параметры элементарных ячеек твердых растворов со структурой типа флюорита с увеличением концентрации оксида диспрозия плавно возрастают в соответствии с правилом Вегарда от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO₂-15 мол. % Dy₂O₃ до $a = 0.5208$ нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 70 мол. % ZrO₂-30 мол. % Dy₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА

1. He B., Zhao L., Wang W., Chen F., Xia C. Electro-catalytic activity of Dy_2O_3 as a solid oxide fuel cell anode material // *Electrochem. Comm.* – 2011 – Vol.13 – P.194-196. doi:10.1016/j.elecom.2010.12.011
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. ZrO_2/Dy_2O_3 Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8. DOI: 10.1111/jace.12414
3. Kilner J. A. and Burriel M. Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – Vol. 44 – P. 366-393.
4. Munawar A. U., Schulz U., Cerri G., Lau H. Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – Vol. 245 – P. 92-101. doi:10.1016/j.surfcoat.2014.02.047
5. Греуша В. Л. Применение керамических покрытий для защиты деталей ГТД, работающих в условиях экстремально высоких температур // *Вестник двигателестроения* – 2015 – № 1 – С.168-171.
6. Xu Q., Pan W., Wang J., Wan C., Qi L., Miao H. Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings // *Journal American Ceram. Soc.* 2006. – Vol. 89. – P. 340-342. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00667.x
7. Mikuškiewicz M., Stopyra M., Moskal G. Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate // *Solid State Phenomena* – 2015 – Vol. 223. – P. 54 – 61. DOI: 10.1007/BF00550588
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosium-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – Vol. 15. – P. 1701-1708. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF00550588>
9. 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 – № 2. – P. 161-180.
10. Thornter M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. Mixed oxides of hte typu MO_3 (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 – P.545-553. DOI: 10.1016/0022-4596(70)90140-4
11. 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.
12. 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 – P.91-98. <http://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0010-4308-A>
13. Grover V., Tyagi A.K. Ternary phase relations in CeO_2 - $DyO_{1.5}$ - ZrO_2 system *Ceramics International* – 2013 – Vol 39 – P.7563–7569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
14. Уманський Я.С., Скоков Ю.А. Кристаллографія, рентгенографія і електронна мікроскопія – М.: Металургія – 1982 – 632 с.
15. Андрієвська Е.Р. Фазові рівноваги в системах оксидів гафнія, цирконія, іттрія з оксидами рідкоземельних елементів – К.: Наукова думка – 2010 – 471 с.

Стаття надійшла до редакції 26.07.2016

О. А. Корнієнко¹, С. Ф. Коричев¹, Ж. Д. Богатирьова², О. Р. Андрієвська^{1,3}

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

²Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, відділ композиційних матеріалів, бульв. Академіка Вернадського, 34/1, м. Київ, 03680, Україна,

³Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», кафедра хімічної технології кераміки та скла, проспект Перемоги, 37, корпус 21, м. Київ, 03056, Україна,
e-mail: kornienkooksana@ukr.net

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ ZrO_2 - Dy_2O_3 ПРИ 1100 °C

Анотація

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі ZrO_2 - Dy_2O_3 при 1100 °C в усьому інтервалі концентрацій. Зразки отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням,

сушкою і термообробкою при температурі 1100 °С. За допомогою методів рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз, що утворюються в системі.

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

O. A. Kornienko¹, S. F. Korychev¹, J. D. Bogatyryova², E. R. Andrievskaya^{1,3}

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

²Physics and Technology Institute of Metal and Alloys NAS of Ukraine, Department of composite materials, 34/1 Academician Vernadsky Blvd, Kyiv, 03680, Ukraine,

³National technical university of Ukraine «Kiev Polytechnic Institute»,

Department of chemical technology for ceramics and glass,

37 Pobedy Ave., Bld. 21, Kyiv, 03056, Ukraine,

e-mail: kornienkooksana@ukr.net

PHASE EQUILIBRIA IN THE ZrO_2 – Dy_2O_3 SYSTEM AT 1100 °C

Phase equilibria in the binary ZrO_2 – Dy_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. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases were observed. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. It was established that in the ZrO_2 – Dy_2O_3 system there exist fields of solid solutions based on cubic (C) modification of Dy_2O_3 , tetragonal (T) crystal modifications of ZrO_2 , cubic modification of ZrO_2 with fluorite-type structure (F). The boundaries of the homogeneity fields for F- ZrO_2 and C- Dy_2O_3 solid solutions (were determined from samples containing 85-100 mol % Dy_2O_3 at heat treatment (12604 h). The lattice parameter of the unit cell decreased from $a = 1.0655$ nm in pure ZrO_2 to $a = 1.0602$ nm for sample containing 20 mol % ZrO_2 . The solubility of Dy_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. The homogeneity field of F- ZrO_2 in the concentration range of 90-58 mol % ZrO_2 at 1100 °C was established. The lattice parameters of the unit cell F- ZrO_2 varies from $a = 0.5161$ nm for sample containing 85 mol % ZrO_2 to $a = 0.5235$ nm for sample containing 60 mol % ZrO_2 .

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

REFERENCES

1. He B., Zhao L., Wang W., Chen F., Xia C. *Electro-catalytic activity of Dy_2O_3 as a solid oxide fuel cell anode material*. Electrochem. Comm. 2011, vol. 13, pp.194-196. <http://dx.doi.org/10.1016/j.elecom.2010.12.011>
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. *ZrO_2/Dy_2O_3 Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism*. J. Am. Ceram. Soc., 2013, pp. 1–8. <http://dx.doi.org/10.1111/jace.12414>

3. Kilner J.A., Burriel M. *Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells.*, Annual Review of Materials Research., 2014, vol. 44, pp. 366-393.
4. Munawar A. U., Schulz U., Cerri G., Lau H. *Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats.* Surface&Coatings Technology., 2014, vol. 245, pp. 92-101. <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.02.047>
5. Greshtha V. *Application of ceramic coatings for protection of GTE work in conditions of extremely high temperatures.* Vesnik dvyhatelestroenyya., 2015, no 1 – pp. 168-171.
6. Xu Q., Pan W., Wang J., Wan C., Qi L., Miao H. *Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings.* Journal American Ceram. Soc., 2006, vol. 89, pp. 340-342. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00667.x>
7. Mikuškiewicz M., Stopyra M., Moskal G. *Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate.* Solid State Phenomena., 2015, vol. 223, pp. 54–61. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550588>
8. Pascual C., Duran P. *Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system* J. Mater. Sci., 1980, vol. 15, pp. 1701-1708. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00550588>
9. 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.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M. Summerville E. *Mixed oxides of hte typu 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)
11. 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, pp. 2066-2070.
12. 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, pp. 91-98. <http://hdl.handle.net/11858/00-001M-0000-0010-4308-A>
13. Grover V., Tyagi A.K. *Ternary phase relations in CeO_2 - $DyO_{1.5}$ - ZrO_2 system* Ceramics International, 2013, vol. 39, pp. 7563–7569. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.009>
14. Umansky Y.S., Skokov Y.A. *Crystallography, X-ray and electron microscopy.* Moscow, Metallurgy, 1982, 632 p. (in Russian).
15. Andrievskaya E.R. *Phase equilibria in the systems of hafnia, zirconia, yttria with rare-earth oxides.* Kiev, Naukova dumka, 2013, 472 p.