

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І. М ФРАНЦЕВИЧА

КОРНІЄНКО ОКСАНА АНАТОЛІВНА

УДК 541.1+546.65:669.017.4



**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ ОКСИДІВ d-ЕЛЕМЕНТІВ IV
ГРУПИ ТА ОКСИДІВ ЛАНТАНОЇДІВ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ – 2021

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

Науковий керівник:

доктор хімічних наук

Андрієвська Олена Ростиславівна,

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, провідний науковий співробітник.

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор, академік НАН України

Білоус Анатолій Григорович,

Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В.І. Вернадського, завідувач відділу хімії твердого тіла;

доктор хімічних наук, професор

Турчанін Михайло Анатолійович,

Донбаська державна машинобудівна академія, проректор з наукової роботи, управління розвитком та міжнародних зв'язків;

доктор технічних наук, старший дослідник

Явецький Роман Павлович,

Інститут монокристалів НАН України, завідувач відділу кристалічних матеріалів складних сполук.

Захист відбудеться „ 6 ” травня 2021 р. о 11.00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03142, м. Київ-142, вул. Кржижановського, 3.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 03142, м. Київ, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий

„ 29 ” березня 2021 р.

в.о. вченого секретаря

спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02

доктор технічних наук



В. П. Красовський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Швидкий розвиток сучасної науки та технологій потребує створення нових матеріалів, властивості яких вищі за ті, які вже використовуються на сьогоднішній день.

Матеріали на основі оксидів цирконію та церію та лантаноїдів знайшли широке застосування у високотехнологічних галузях промисловості. В останні роки діоксид церію використовують в якості захисних покриттів, що поглинають УФ-випромінювання, як основний компонент поліруючих сумішей і абразивів, у сенсорних пристроях, що дозволяють визначити мінімальну кількість домішок у газових сумішах, електрохромних покриттях та ін. Високодисперсний діоксид церію та тверді розчини на його основі входять до складу трихмаршрутних каталізаторів, призначених для ефективного допалу вихлопних газів автомобілів, використовуються в реакціях селективного окислення при дегідрогенізації спиртів і т.д.

Перспективи використання діоксиду церію в біомедицині пов'язані з двома основними факторами: низька токсичність та висока киснева нестехіометрія. Перший фактор обумовлює порівняно безпечне використання діоксиду церію *in vivo*. Другий обумовлює активність нанодисперсного CeO_2 в окиснювально-відновних процесах у живих клітинах, особливо при інактивуванні активних форм кисню.

Тверді розчини на основі CeO_2 характеризуються високою іонною провідністю та відсутністю фазових переходів у широкому інтервалі температур. Вони є найбільш перспективними електролітами, що працюють при помірних температурах, оскільки їх іонна провідність та чутливість до парціального тиску кисню набагато вищі, ніж у ZrO_2 , стабілізованого Y_2O_3 (YSZ). Додаткової кисневої нестехіометрії можна досягти легуванням CeO_2 елементами із ступенем окиснення 3^+ , зокрема, оксидами рідкоземельних елементів. Для вибору складу як електроліту, так і матеріалів для медичного призначення важливо знати межі розчинності оксидів рідкісноземельних елементів у кристалічній ґратці CeO_2 , оскільки максимальна концентрація кисневих вакансій утворюється поблизу цих меж, що, у свою чергу, визначає необхідність дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних оксидних системах і побудови діаграм стану.

Науковий інтерес становить дослідження особливостей поліморфізму, утворення або розпаду твердих розчинів і впорядкованих фаз, вплив електронної будови та розміру іонних радіусів лантаноїдів на характер фазових перетворень, структуру і стійкість фаз.

Бурхливий розвиток ринку споживання рідкісноземельних оксидів обумовлює актуальність розробки матеріалів на основі ZrO_2 , CeO_2 та покращення їх функціональних властивостей. Знання властивостей рівноважних твердих розчинів є важливим і актуальним завданням для системного наукового дослідження.

Останнім часом матеріали на основі фаз зі структурами типу пірохлору та перовскиту активно досліджуються у зв'язку з новими можливостями їх використання. Утворення зазначених фаз є характерним для подвійних та

потрійних систем, що представлені в цій роботі. З технологічної точки зору необхідні знання про концентраційні та температурні інтервали існування зазначених сполук, що дає змогу визначити оптимальні умови синтезу та експлуатації зазначених матеріалів. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у подвійних та потрійних системах на основі оксидів ZrO_2 , CeO_2 та лантанодів має як практичний, так і науковий інтерес.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами. Роботу було виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в рамках відомчих тем «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2012–2014 рр. № держреєстрації 0112U002087), «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2014–2016 рр., № держреєстрації 0114U002431), «Фазові рівноваги та діаграми стану систем на основі рідких земель як фізико-хімічна основа створення текстурованої кераміки багатофункціонального призначення» (2017–2019 рр., № держреєстрації 0117U000254); «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр., № держреєстрації 0120U100220) та гранту молодим вченим «Фазові співвідношення в оксидних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Er}, \text{Eu}$) як основа для створення керамічних електролітів для оксидних паливних комірок» (2011–2012 рр., № держреєстрації 0111U007099), гранту Президента України для обдарованої молоді для реалізації проекту «Розробка функціональної кераміки на основі оксидів цирконію, церію та лантанодів» (розпорядження Президента України від 14 грудня 2012 р. № 218), проекту Українського науково-технологічного центру № Р513 «Фазові рівноваги в потрійних оксидних системах та вивчення оптично прозорих керамічних наноматеріалів» (2011–2014 р.); проекту МОН України «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (2015–2017 рр., № держреєстрації 0115U006618, 0116U005508); проекту Державного фонду фундаментальних досліджень «Вивчення термобаричної і концентраційної стабільності фаз зі структурою типу перовскиту в потрійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Lu}_2\text{O}_3(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{Er}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3$) для створення анізотропних текстурованих матриць» (2016–2017 рр., № держреєстрації 0116U005508, 0117U003167); проекту МОН України М/120–2019 (Україна–Білорусія) «Синтез та спікання фаз зі структурою перовскиту на основі оксидів лантану та лютецію, легуваних люмінофорами для оптично прозорої кераміки на їх основі» (2019–2020 рр., № держреєстрації 0119U102227, 0120U103922); проекту НАТО № G5769 «Лазерна кераміка для детекторів шкідливих речовин» (2020–2023 рр., № держреєстрації 68/1559).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи є побудова ізотермічних перерізів і встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$ та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ Yb в інтервалі температур 1600–1100 °С, у всьому

інтервалі концентрацій, а також прогнози фазових рівноваг у невивчених системах і визначення перспективних складів для створення нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення.

Задачі даного дослідження:

1. Вивчити фазові рівноваги у системах $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$ у всьому інтервалі концентрацій, при 1100, 1500 і 1600 °C і побудувати відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану.
2. Вивчити фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$) у всьому інтервалі концентрацій та інтервалі температур 1000–2400 °C і побудова відповідних діаграм стану.
3. Вивчити фазові рівноваги у подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er, Yb}$) в інтервалі 1500–600 °C та $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$) при 1500–1100 °C у всьому інтервалі концентрацій і побудувати фрагменти діаграм стану в зазначених температурних інтервалах.
4. Визначити закономірності взаємодії фаз у потрійних $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та подвійних La_2O_3 (CeO_2 , ZrO_2)– Ln_2O_3 системах.
5. Проведення аналізу топології діаграм стану досліджених та споріднених систем, встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії в системах на основі діоксидів цирконію та церію та Ln_2O_3 шляхом узагальнення і аналізу отриманих та літературних даних з метою побудови ізотермічних переріз недосліджених систем рядів $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$. Визначення перспективних складів для створення нових матеріалів конструкційного та функціонального призначення.

Об'єкт дослідження. Взаємодія фаз у подвійних і потрійних системах на основі оксидів цирконію, церію та лантаноїдів.

Предмет дослідження. Фазові рівноваги у подвійних La_2O_3 (CeO_2 , ZrO_2)– Ln_2O_3 і потрійних $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$, системах після термообробки при 600, 1100, 1250, 1500 і 1600 °C.

Наукова новизна отриманих результатів. За допомогою методів РФА, петрографії, електронної мікроскопії та ЛРСА проведено комплексне дослідження фазових рівноваг у потрійних $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$) та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$) та подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er, Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$) системах. Побудовано фрагменти діаграм стану десяти потрійних систем. Представлено фрагменти п'яти та п'ять повних діаграм стану подвійних систем. Показано загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїда.

Вивчено фазові рівноваги у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$) в усьому інтервалі концентрацій та побудовано відповідні діаграми стану.

Вивчено фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er, Yb}$ в інтервалі 1500–600 °С, побудовано відповідні фрагменти діаграм стану та концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки.

Проведено систематичне дослідження фазових рівноваг та побудовано фрагменти 10 потрійних систем $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$, та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$. Показано, що стабільність фаз, що утворюються в досліджених системах, залежать від іонного радіуса Ln^{3+} .

Вивчено фазові рівноваги у системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$, при 1100, 1500 °С і побудовано відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану в усьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що утворення нових фаз не характерно для зазначених систем.

На основі встановлених закономірностей будови подвійних $\text{La}_2\text{O}_3(\text{CeO}_2, \text{ZrO}_2)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та потрійних діаграм стану систем $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ зроблено прогноз ізотермічних перерізів недосліджених діаграм стану систем рядів $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Yb, Lu}$, при 1500 °С і $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb}$) при 1900, 1600, 1250 °С.

Достовірність результатів роботи забезпечується застосуванням комплексу фізико-хімічних методів: рентгенофазового аналізу (РФА), растрової електронної мікроскопії, локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА), петрографії, що взаємно доповнюють один одного.

Практична цінність роботи. Представлені результати дослідження фазових рівноваг у подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er, Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$) і потрійних $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$) та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$) і $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$) системах є довідниковим матеріалом та можуть бути використані для отримання нових матеріалів функціонального призначення, зокрема теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, нелінійних лазерних середовищ, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів. Вибраний інтервал температур (600–1600 °С) відповідає режимам виготовлення та експлуатації зазначених вище матеріалів, тому важлива інформація про стабільність твердих розчинів і проміжних фаз у цих умовах.

Персональний вклад здобувача. У дисертації узагальнено результати досліджень, які було отримано за безпосередньою участю автора. Автором самостійно проведено аналіз будови діаграм стану подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, самостійно проведено експериментальні дослідження, проведено обробку та аналіз отриманих результатів. Побудовано елементи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$) та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd}$) і $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Yb}$) у вигляді ізотермічних перерізів при різних температурах. Досліджено фазові рівноваги в подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm, Eu, Gd, Er}$), $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu, Dy, Er, Yb}$), $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Yb}$). У наукових працях, що ввійшли у дисертацію, автором здійснено постановку загальної проблеми, обрання та обґрунтування методів досліджень, проведення експерименту, аналіз експериментальних результатів, формулювання висновків та підготовку

матеріалів до публікування. Рентгенофазовий аналіз виконано спільно з к.т.н. Биковим О. І. (ІПМ НАН України); мікроструктурні дослідження – спільно із н.с. Ковиляєвим В. В. (Proton 21) та н.с. Самелюком А. В. (ІПМ НАН України); петрографічні дослідження – спільно з н.с. Богатирьовою Ж. Д. (Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України). Постановка задач і обговорення результатів дисертації проводились спільно з науковим консультантом д.х.н. Андрієвською О.Р.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи представлені на 27 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2020», Рубіжне (Україна), 2020; IV Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії дослідження та перспективи», Житомир (Україна), 2020; 13th, 12th, 11th, 10th Conference for Young Scientists in Ceramics Department of Materials Engineering, Novi Sad (Serbia), 2019, 2017, 2015, 2013; 3th, 4th 6th International Conference High Mat Tech, Kiev (Ukraine), 2013, 2015, 2019; IV-a, VI-a, VII-a Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук», Київ (Україна), 2014, 2018; VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ (Україна), 2018; X, XI Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», Вінниця (Україна), 2017, 2018; IX International Conference “Materials and Coatings for Extreme Environments Performance: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization”, Kiev (Ukraine), 2016; IV, VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, ХТФ КПІ, Київ (Україна), 2012, 2016; Дев'ята міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів”, Київ (Україна), 2016; Международная научно-техническая конференция “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, Киев (Украина), 2016; Workshop Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC V), Warsaw (Poland), 2016; Международная научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, Харьков (Украина), 2014, 2015; VI, VII Международная научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых, посвящена 85-летию ДВНЗ УДХТУ, Днепропетровск (Украина), 2013, 2015; Международной конференции молодых ученых и специалистов «Сварка и Родственные Технологии», Ворзель (Украина), 2015; 4th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics, Washington (USA), 2012; 14th Anniversary YUCOMAT, Herceg Novi (Serbia).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 52 друковані праці: 25 статей у фахових виданнях, з яких 5 статей у журналах 1-го квартилю, та 4 статей у журналах 3-го квартилю і 27 тез у збірниках конференцій.

Об'єм і структура дисертації. Дисертація складається з вступу, семи розділів, висновків, переліку використаної літератури з 287 найменувань. Робота викладена на 323 сторінках, містить 163 рисунки, 59 таблиць та додаток.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і основні задачі дослідження, показано наукову новизну та практичну цінність роботи.

У першому розділі проведено аналіз даних літератури за темою дисертаційної роботи. Показані основні фізико-хімічні характеристики вихідних компонентів. Викладено літературні відомості про подвійні системи $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і проаналізовано закономірності будови діаграм стану вказаних систем. Відмічено, що фазові рівноваги в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ надійно вивчені при високих температурах ($> 1600^\circ\text{C}$). Низькотемпературні дослідження ($< 1600^\circ\text{C}$) багато в чому суперечливі і неоднозначні, оскільки фазові рівноваги при низьких температурах досягаються вкрай повільно з причини низької взаємної дифузії іонів в оксидах. Діаграми стану систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) досліджені в температурному інтервалі $1500\text{--}600^\circ\text{C}$, а системи $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) практично не вивчені. Система $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$ вивчена достатньо надійно в широкому інтервалі температур в усьому інтервалі концентрацій. Фазові рівноваги в системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) досліджені при 1500 та 1100°C , а системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) та $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$) практично не вивчені.

З літературних даних відомо, що діаграми стану потрійних систем на основі діоксидів цирконію, церію та Ln_2O_3 представляють значний науковий та практичний інтерес, проте відомості про фазові рівноваги в зазначених системах у літературі відсутні.

У другому розділі наведено вихідні реагенти, які використовувались для синтезу порошків із метою вивчення фазових рівноваг у вказаних потрійних та подвійних системах, методику приготування зразків та експериментальні методи дослідження.

Як вихідні речовини використовували $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, марки “ч”, азотну кислоту марки “ч.д.а.”, La_2O_3 марки ЛаО-1, Sm_2O_3 марки Смо-Е, Eu_2O_3 (Ево-Ж), Gd_2O_3 (Гдо-Д), Dy_2O_3 (ДиО-Ж), Yb_2O_3 (Ибо-Д), Er_2O_3 (Еро-2) з вмістом основного компонента не менше як 99,99 %.

Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % із розчинів нітратів із наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прокалювання при 1200°C протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10 МПа. Ідентифікація фаз та фазовий аналіз у системах проведено на основі даних рентгенівських, петрографічних та мікроструктурних досліджень.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установках ДРОН-1,5 та ДРОН-3 при кімнатній температурі ($\text{CuK}\alpha$ - випромінювання). Швидкість сканування складала 1-4 град/хв у діапазоні кутів 2θ від 15 до 80° . Періоди кристалічних ґраток розраховано по методу найменших квадратів, використовуючи програму LATTEC з похибкою не нижче 0.0004 нм для кубічної фази.

Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційному мікроскопі МІН-8. Показники заломлення вимірювали у високозаломлюючих

імерсійних середовищах (розчин трибромистого арсену в йодистому метилені та сплавів сірки та селену).

Мікроструктури вивчали на шліфах відпалених зразків із використанням даних локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА), виконаного на установці SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотньо відбитих електронах (BSE) і у вторинних електронах (SE). Склад зразків контролювали за допомогою спектрального і хімічного аналізів вибірково.

У третьому розділі викладено результати дослідження фазових рівноваг і побудовано діаграми стану подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$), при 600–1500 °C та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1100–2700 °C, а також $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1500–1100 °C.

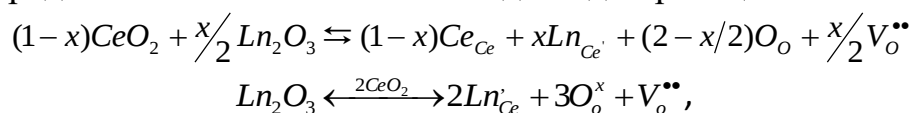
Вивчення твердофазної взаємодії CeO_2 (тип флюориту, F) та Eu_2O_3 (моноклинна модифікація, B) показало, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ в інтервалі 1500–600 °C утворюються три типи твердих розчинів аліовалентного заміщення: кубічної структури на основі флюориту F- CeO_2 та C- Eu_2O_3 , а також моноклинної модифікації B- Eu_2O_3 , які розділені двофазними полями (F+C) та (C+B) (рис. 1). При зниженні температури від 1500 до 600 °C кількість фазових полів зменшується за рахунок того, що моноклинна (B) модифікація Eu_2O_3 існує до температури 1000 °C у чистому оксиді Європію.

При температурах 1500 та 1100 °C границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 , C- Eu_2O_3 визначені складами, що містять 20–25 мол. % Eu_2O_3 , 80–85 мол. % Eu_2O_3 та 20–25 мол. % Eu_2O_3 і 90–99 мол. % Eu_2O_3 , а також для B- Eu_2O_3 0,5–99 мол. % Eu_2O_3 .

Зниження температури обумовлює погіршення розчинності компонентів і звуження області гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 та C- Eu_2O_3 , границі яких визначаються складами, що містять 10–15 мол. % Eu_2O_3 і 97–98 мол. % Eu_2O_3 , відповідно (600 °C). Зміна параметра кристалічної ґратки твердого розчину F- CeO_2 у залежності від концентрації Eu_2O_3 представлена на рис. 2. Збільшення параметра ґратки із збільшенням концентрації Eu_2O_3 пояснюється більшим іонним радіусом іону Eu^{3+} відносно Ce^{4+} .

Вивчення твердофазної взаємодії CeO_2 та Dy_2O_3 при 1500, 1100, 600 °C показало, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F- CeO_2 та C- Dy_2O_3 , які розділені двофазним полем (F + C).

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 , C- Dy_2O_3 визначені складами, що містять 0–20 і 95–100 мол. % Dy_2O_3 при 1500 °C та 0–15 і 95–100 мол. % Dy_2O_3 при 1500 °C, а також 0–10 і 96–100 мол. % Dy_2O_3 при 600 °C. З наведених даних випливає, що розчинність Dy_2O_3 в F-модифікації CeO_2 зменшується зі зниженням температури від 22 мол. % при 1500 °C до 14 мол. % при 600 °C. При утворенні твердих розчинів заміщення (F- CeO_2) катіони Ce^{4+} заміщаються катіонами лантановидів (Ln^{3+}), різниця зарядів іонів компенсується утворенням заряджених кисневих вакансій відповідно реакції:



де $V_o^{\bullet}$ – вакансії в підґратці кисню, O_o^x – атоми кисню у своїх регулярних позиціях, Ln_{Ce} – атоми лантаню.

Параметри елементарної комірки кубічних твердих розчинів $C-Dy_2O_3$ змінюються лінійно зі збільшенням концентрації оксиду диспрозю (рис. 4).

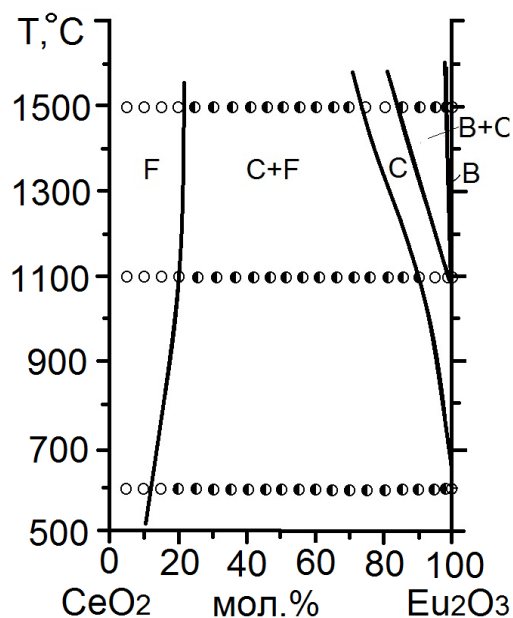


Рис. 1. Фазові рівноваги в системі $CeO_2-Eu_2O_3$ при 600–1500 °C (○ – однофазні, ● – двофазні зразки).

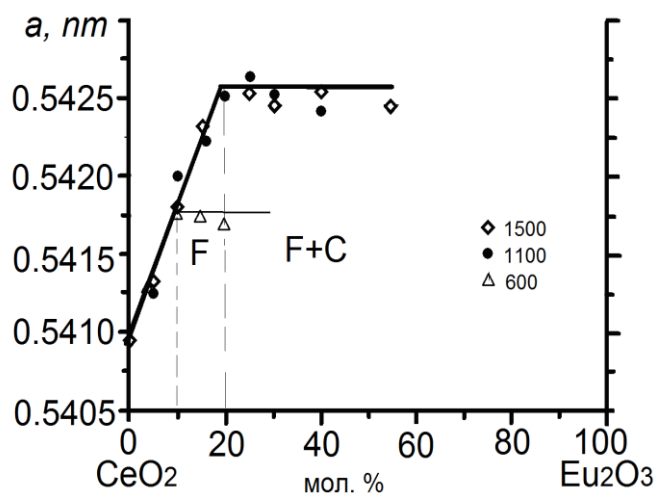


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі F- CeO_2 в системі $CeO_2-Eu_2O_3$.

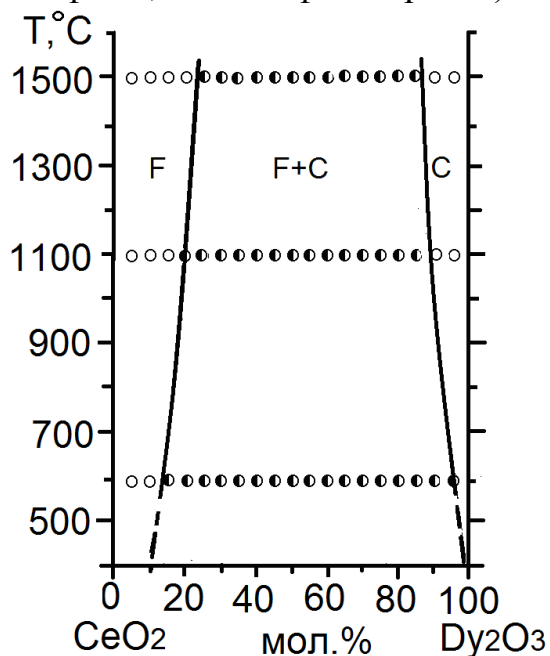


Рис. 3. Фазові рівноваги в системі $CeO_2-Dy_2O_3$ при 600–1500 °C (○ – однофазні, ● – двофазні зразки).

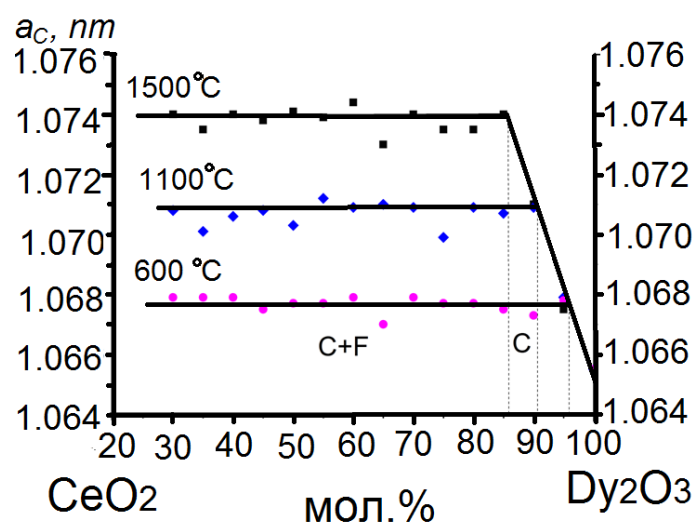


Рис. 4. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі C- Dy_2O_3 в системі $CeO_2-Dy_2O_3$.

Показано, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Er}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–600 °C утворюються два типи твердих розчинів: кубічної структури на основі F- CeO_2 та C- Er_2O_3 , які розділені двофазним полем (F+C) (рис. 5).

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F- CeO_2 визначені складами, що містять 30–35 мол. % Er_2O_3 при 1500 °C, 20–25 мол. % Er_2O_3 при 1100 °C та 10–5 мол. % Er_2O_3 при 600 °C.

Розчинення оксиду ербію в діоксиді церію в умовах відпалу у повітрі відбувається шляхом взаємної дифузії і утворенням твердого розчину типу аліовалентного заміщення. Іони Er^{3+} заміщують іони Ce^{4+} у вузлах ґратки зі структурою типу флюориту, а для збереження зарядової нейтральності кристалу компенсація різниці зарядів іонів відбувається завдяки появі кисневих вакансій у вузлах іонів кисню. Параметр ґратки F- CeO_2 зменшується внаслідок різниці розмірів катіонів, із одного боку, та іонів кисню і кисневої вакансії, з іншого. Однак, є певні граничні значення розчинності, які відповідають критичній концентрації вакансій, за межами яких ґратка типу флюориту $Fm3m$ стає нестійкою і перетворюється на іншу кубічну ґратку $Ia3$, яка характерна для твердих розчинів C-типу на основі оксидів лантаноїдів. При підвищенні температури гранична розчинність збільшується.

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі C- Er_2O_3 визначені складами, що містять 60–65 мол. % Er_2O_3 при 1500 °C, 85–95 мол. % Er_2O_3 при 1100 °C та 95–96 мол. % Er_2O_3 при 600 °C (рис.5). Розчинність оксиду церію в кубічній C-модифікації оксиду ербію складає 39 мол. % CeO_2 при 1500 °C, 12 мол. % CeO_2 при 1100 °C та ~ 5 мол. % CeO_2 в при температурі 600 °C.

У системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 600–1500 °C утворюються два типи твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F- CeO_2 та C- Yb_2O_3 , які розділені двофазною областю (F+C), (рис. 6). У всьому інтервалі температур упорядкування проміжних фаз, а саме CeYbO_3 , не встановлено (за даних умов синтезу та термічної обробки зразків).

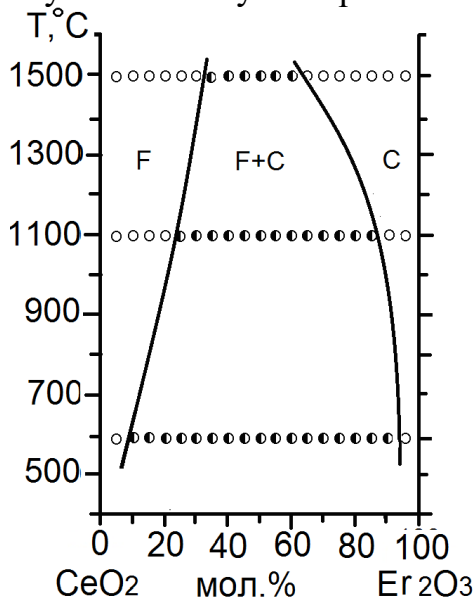


Рис. 5. Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--Er}_2\text{O}_3$ при 600–1500 °C (○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

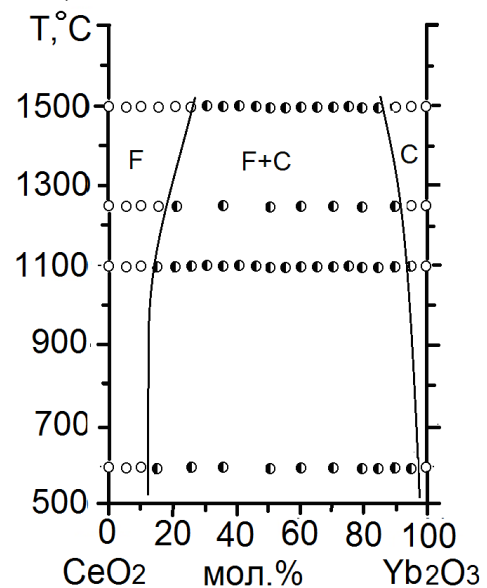


Рис. 6. Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 600–1500 °C (○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

Розчинність CeO_2 у С-модифікації оксиду ітербію складає 2, 5, 6 та 12 мол. % при 600, 1100, 1250 та 1500 °С відповідно.

За даними рентгенофазового аналізу встановлено, що параметри елементарної комірки F- CeO_2 зменшуються зі зростанням вмісту Yb^{3+} . Зміна параметрів елементарної комірки фаз не може визначатися тільки розмірним фактором – іонними розмірами катіонів Ce^{4+} (0.090 нм) і Yb^{3+} (0.086 нм), – внаслідок того, що вони майже дорівнюють один одному. Другим фактором зменшення об'єму елементарної комірки є стиснення ґратки поблизу кисневої вакансії. По мірі збільшення концентрації іонів Yb^{3+} у ґратці CeO_2 , параметри елементарної комірки твердих розчинів на основі F- CeO_2 зменшуються, оскільки збільшується концентрація кисневих вакансій і ґратка твердого розчину стискається. Аналогічні міркування пояснюють той факт, що параметр елементарної комірки твердого розчину С-типу зростає із збільшенням вмісту Ce^{4+} . Це можна віднести до конкуренції двох факторів у випадку аліовалентного заміщення і пояснити наступним чином. Коли Ce^{4+} розміщується в ґратці Yb_2O_3 , надмір аніонів – міжвузельних іонів – виникає в ґратці С-типу для компенсації надмірного позитивного заряду. По мірі того, як більша кількість іонів Ce^{4+} розміщується в ґратці Yb_2O_3 , середній іонний радіус не змінюється, проте відштовхування між надлишковими аніонами зростає.

Встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів на основі F- CeO_2 та С- Ln_2O_3 мають лінійну залежність. На рис. 7–8 представлено концентраційні залежності параметрів елементарних комірок, отриманих за даними РФА та на основі емпіричного рівняння.

$$a = 0,5413 + (0,0220 \Delta r + 0,00015) * m$$

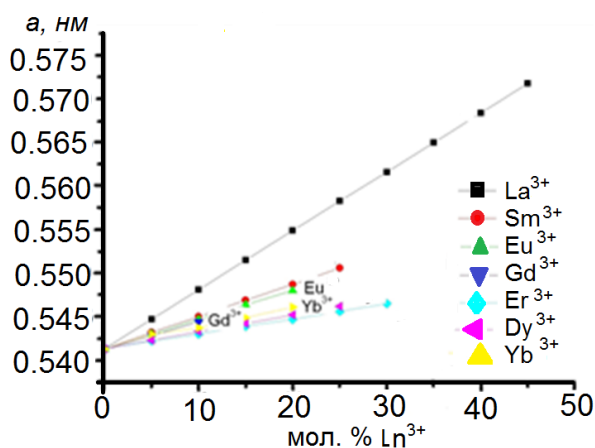


Рис. 7. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів F- CeO_2 отримана з використанням емпіричного рівняння

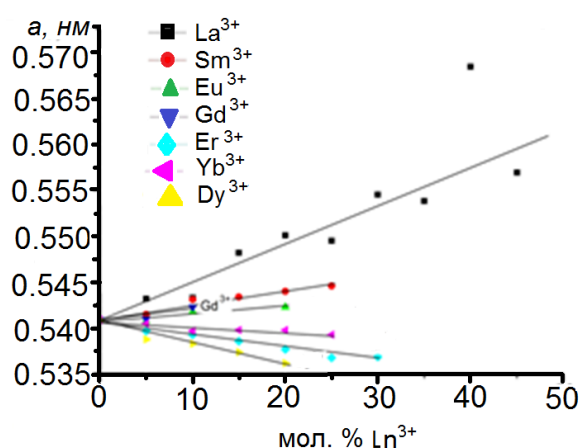


Рис. 8. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів F- CeO_2 після термообробки зразків при 1500 °С

З отриманих результатів випливає, що залежність параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів F- CeO_2 , отриманих як експериментальним шляхом, так і за допомогою емпіричного рівняння, змінюються лінійно відповідно

до закону Вегарда. Однак, дещо відрізняються кутом нахилу прямої. Це, напевно, пов'язано з тим, що в емпіричному рівнянні враховується лише розмірний фактор і не враховується ефект стиснення кристалічної ґратки внаслідок утворення кисневих вакансій.

З використанням даних, що наведені в літературі та одержаних результатів побудовано повні діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в інтервалі 1000–2400 °С (рис.9). Встановлено, що в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ лантан ізоморфно заміщає катіони РЗЕ в усіх низькотемпературних (А, В, С) модифікаціях оксидів лантаноїдів. Ширина областей твердих розчинів визначається співвідношенням іонних радіусів лантану та лантаноїдів. Область твердих розчинів А-типу тим ширша, чим ближчі розміри іонних радіусів La^{3+} і Ln^{3+} .

В інтервалі температур 1100–1600 °С у системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- La_2O_3 , та моноклінної модифікації В- Sm_2O_3 , які розділені двофазним полем (А + В). Розчинність La_2O_3 у В-модифікації Sm_2O_3 складає 24 мол. % при 1100 та 1250 °С, 21 мол. % при 1500 °С та 17 мол. % при 1600 °С.

Розчинність Sm_2O_3 у гексагональній А- модифікації La_2O_3 суттєво залежить від температури та з підвищенням температури від 1100 до 1500 °С змінюється від 19 до 58 мол. %.

У системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при зниженні температури спостерігається збільшення фазових полів за рахунок утворення кубічних твердих розчинів С- Eu_2O_3 . Розчинність Eu_2O_3 в А-модифікації La_2O_3 складає 28 мол. % при 1500 °С та 38 мол. % при 1600 °С. Розчинність La_2O_3 у моноклінній В-модифікації Eu_2O_3 складає ~ 19 (1500 °С) 16 мол. % (1600 °С).

Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- La_2O_3 та моноклінної модифікації В- Gd_2O_3 , які розділені двофазним полем (А + В). З пониженням температури кількість фазових полів збільшується за рахунок поліморфних перетворень Gd_2O_3 та утворення кубічних твердих розчинів на основі С- Gd_2O_3 .

Розчинність Gd_2O_3 у гексагональній А-модифікації La_2O_3 складає 16 мол. % при 1100 °С, 31 мол. % при 1500 °С та 39 мол. % при 1600 °С. Розчинність La_2O_3 у моноклінній В-модифікації складає 31, 40 та 62 мол. % при 1600 1500 та 1100 °С, відповідно.

Внаслідок поліморфізму оксиду гадолінію утворюється вузька область гомогенності на основі кубічних твердих розчинів С- Gd_2O_3 (1100 °С). Параметри елементарної комірки С- Gd_2O_3 змінюються від $a = 1.0777$ нм для чистого Gd_2O_3 до $a = 1.0816$ нм для двофазного зразка (С + В) складу 5 мол. % La_2O_3 .

Побудовано повну діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ в інтервалі 800–2400 °С. Для цієї системи характерно утворення обмежених твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaErO_3 (R), (рис. 10). Встановлено, що упорядкована фаза LaErO_3 (R) при 1500 і 1100 °С існує в інтервалі концентрацій 45–51 мол. % Er_2O_3 . З пониженням температури розчинність Er_2O_3 у гексагональній модифікації А- La_2O_3 зменшується від 13 до 5 мол. %, а розчинність La_2O_3 у кубічній модифікації С- Er_2O_3 – від 11 до 6 мол. %.

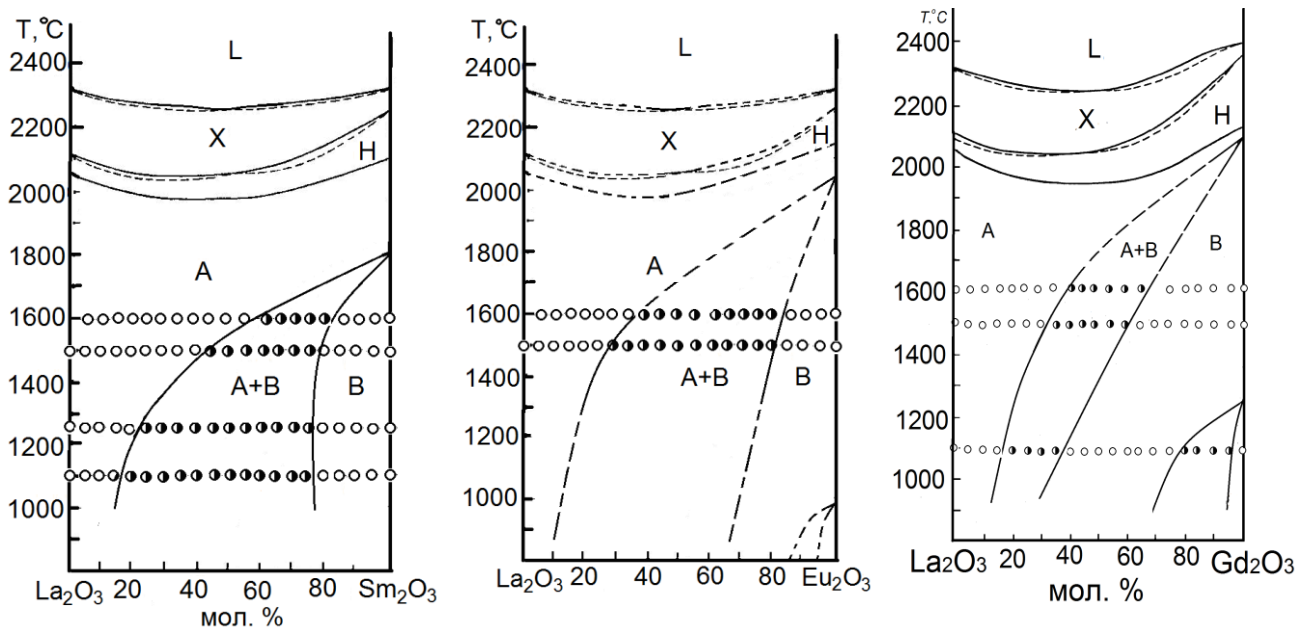


Рис. 9. Діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$): вище 1600°C за даними літератури

Розчинність La_2O_3 у кубічній модифікації $\text{Ce--Er}_2\text{O}_3$ складає ~ 11 мол. % при 1500°C та ~ 6 мол. % при 1100°C . Розчинність Er_2O_3 у гексагональній модифікації $\text{A--La}_2\text{O}_3$ складає ~ 13 мол. % при 1500°C та ~ 5 мол. % при 1100°C .

З використанням даних літератури та одержаних результатів побудовано повну діаграму стану системи $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур $900\text{--}2800^\circ\text{C}$ (рис. 11). Встановлено, що при зниженні температури області гомогенності твердих розчинів, що існують в системі, звужуються.

У системі $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$, в інтервалі температур $1500\text{--}1100^\circ\text{C}$, утворюються тверді розчини на основі тетрагональної (Т), моноклінної (М) та кубічної (F) модифікацій ZrO_2 , кубічної (C) модифікації Yb_2O_3 , а також впорядкованої δ -фази $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$, що кристалізується в ромбоєдричній структурі, які розділені двофазними полями (Т+F), (F+ δ) та (δ +C) відповідно (рис.12).

Розчинність Yb_2O_3 у Т- ZrO_2 , при температурах 1100 та 1500°C становить $0,5$ мол. %. Слід зазначити, що зі зменшенням іонного радіуса від $0,093$ нм (Dy^{3+}) до $0,087$ нм (Yb^{3+}) розчинність Ln_2O_3 у ґратці Т- ZrO_2 не змінюється.

Визначено межі двофазної області (Т+F), яка простягається від $0,5$ до 10 мол. та 15 мол. % Yb_2O_3 1500 та 1100°C , відповідно. При зниженні температури від 1500 до 1100°C протяжність області гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 змінюється несуттєво. Їхню протяжність визначають склади, що містять 90 та 75 мол. % ZrO_2 при 1500°C , 85 та 75 мол. % ZrO_2 при 1100°C .

У температурному інтервалі $1500\text{--}1100^\circ\text{C}$ δ -фаза $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ відповідає стехіометричному складу 40 мол. % Yb_2O_3 та характеризується наступними параметрами елементарної комірки $a = 0,9654$ нм, $c = 0,8976$ нм (1500°C) та $a = 0,9644$ нм, $c = 0,8973$ нм (1100°C). Впорядкована δ -фаза знаходиться в рівновазі з фазами кубічної симетрії та присутня в гетерогенних зразках (F+ δ) і (C+ δ).

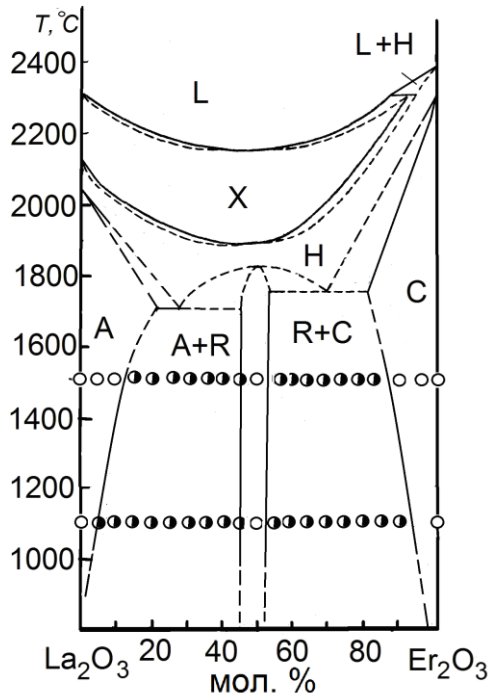


Рис.10. Діаграма стану системи La_2O_3 – Er_2O_3 : вище 1500 °С за даними літератури (○ – однофазні, ● – двофазні за даними цього дослідження)

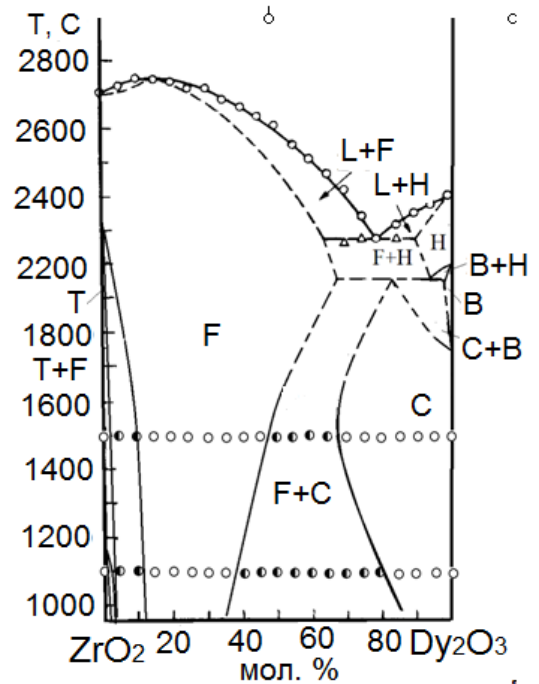


Рис.11. Діаграма стану системи ZrO_2 – Dy_2O_3 : вище 1500 °С за даними літератури (○ – однофазні, ● – двофазні за даними цього дослідження)

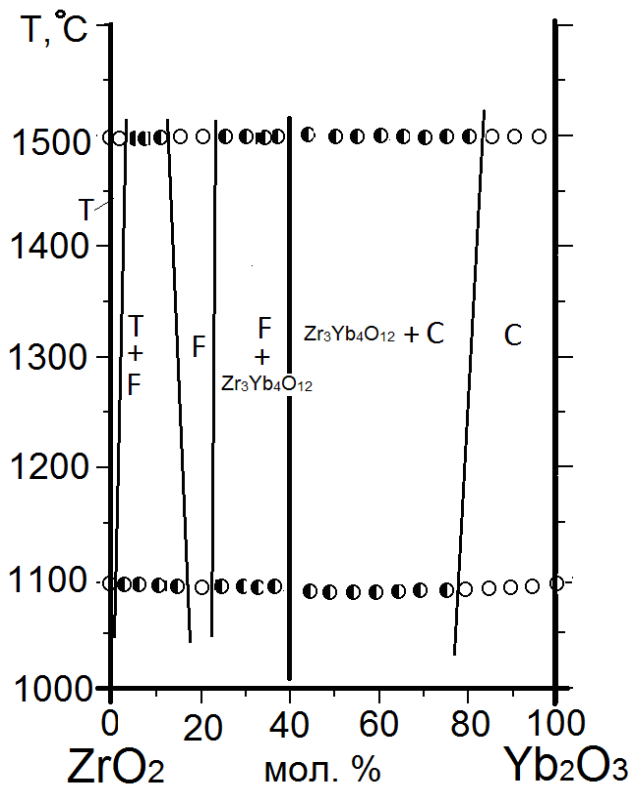


Рис. 12 Фазові рівноваги в системі ZrO_2 – Yb_2O_3 при 1100–1500 °С (○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

У четвертому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг у системах ZrO_2 – CeO_2 – Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$), що представлені у вигляді ізотермічних перерізів при 1100 і 1500 °С (рис. 13, 15, 16).

У системі ZrO_2 – CeO_2 – Eu_2O_3 при 1500 °С нових фаз не виявлено. При 1500 °С у системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) із структурою флюориту та тетрагональної (Т) модифікацій ZrO_2 , моноклінної (В) і кубічної (С) модифікацій Eu_2O_3 , кубічної модифікації зі структурою типу флюориту (F) CeO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py), (рис.13). Для визначення положення границь фазових полів поряд з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні

залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 14). Твердий розчин на основі цирконату європію при 1500 °С перебуває в рівновазі з усіма фазами, що існують в системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$, за винятком моноклінної В-модифікації оксиду європію, та утворює тверді розчини заміщення з фазами подвійних систем.

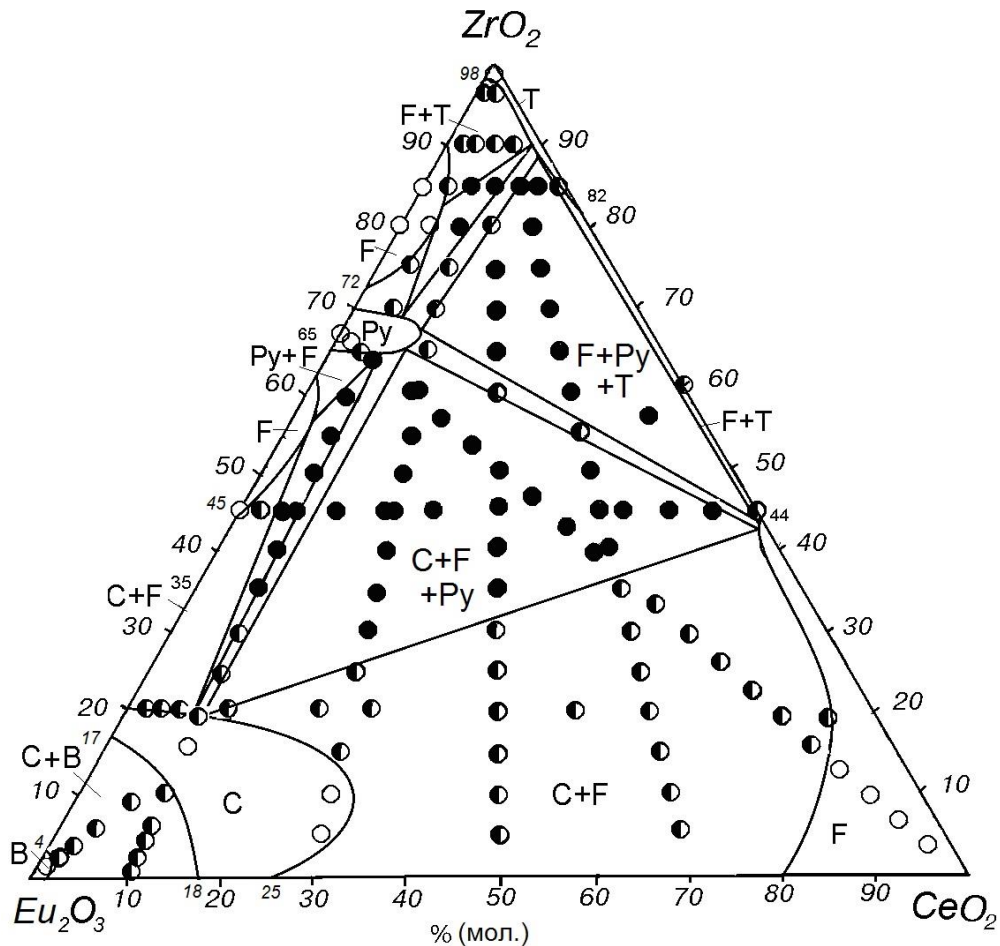


Рис. 13. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °С (○ – одnofазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні).

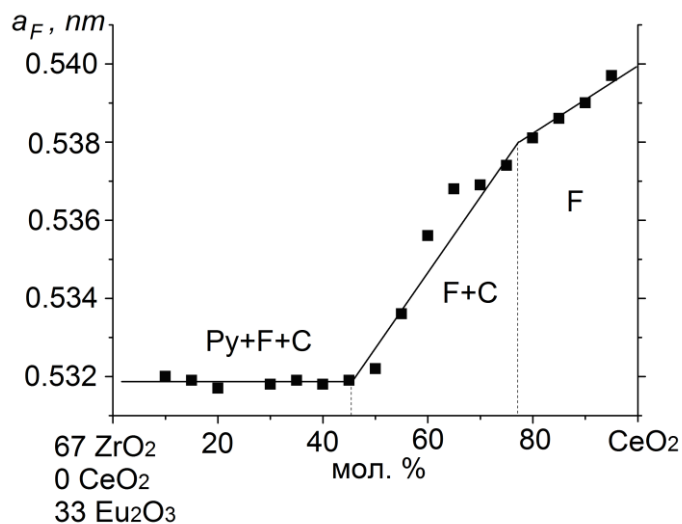


Рис. 14. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F--CeO_2) за перерізом $\text{CeO}_2\text{--}(67 \text{ мол. \% } \text{ZrO}_2\text{--}33 \text{ мол. \% } \text{Eu}_2\text{O}_3)$ у системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1500 °С

Поле твердих розчинів на основі фази зі структурою типу пірохлору (Py) спрямовано в напрямку обмежуючої системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2$. Найбільша розчинність діоксиду церію в $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ досягає 7 мол. % CeO_2 вздовж променя 67 мол. % ZrO_2 тому, що розмір іона Ce^{4+} ($r = 0,090$ нм) проміжний серед іонів Eu^{3+} ($r = 0,0985$ нм) і Zr^{4+} ($r = 0,079$ нм).

Характерною особливістю ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500°C є наявність трьох областей твердих розчинів на основі кубічної модифікації $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$ зі структурою типу флюориту.

У системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°C нових фаз не виявлено. При 1500°C утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) та моноклінної (М) модифікацій ZrO_2 , кубічної (С) модифікації Dy_2O_3 , кубічної модифікації зі структурою типу флюориту (F) CeO_2 (ZrO_2), рис. 15 а, б.

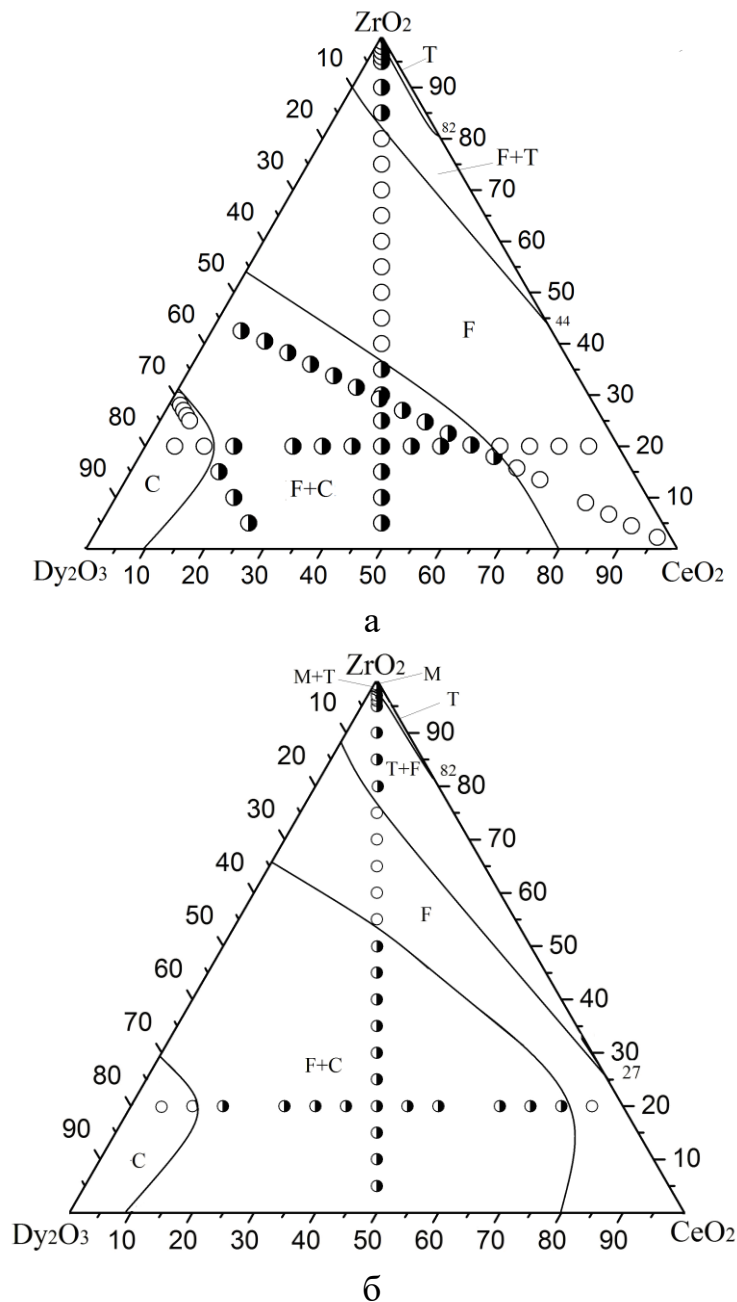


Рис. 15. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурах 1500°C (а) та 1100°C (б), (○ – однофазні, ● – двофазні).

Встановлено, що в цій системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів зі структурою типу флюориту на основі $\text{ZrO}_2(\text{CeO}_2)$. Область гомогенності вказаних твердих розчинів звужується з пониженням температури.

Встановлено, що максимальна розчинність Dy_2O_3 в кристалічній ґратці кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту (F) вздовж ізоконцентрати 20 мол. % ZrO_2 зменшується від 41 до 9 мол. % при зниженні температури від 1500 до 1100 °С. Параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту (1100 °С) змінюються від $a = 0,5397$ нм для граничного твердого розчину до $a = 0,5394$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 20 мол. % ZrO_2 –70 мол. % CeO_2 –10 мол. % Dy_2O_3 вздовж ізоконцентрати 20 мол. %. По мірі збільшення кількості іонів Dy^{3+} в ґратці кубічних твердих розчинів на основі фази зі структурою типу флюориту параметри елементарної комірки зменшуються, незважаючи на дещо більший розмір іона Dy^{3+} . Напевно, стискання кристалічної ґратки внаслідок високої концентрації кисневих вакансій (компенсація заряду Dy^{3+} при заміщенні Ce^{4+} (Zr^{4+})) переважає над розмірним фактором. Іони Dy^{3+} при заміщенні змінюють кристалічну ґратку таким чином, що утворення кисневих вакансій стає енергетично вигіднішим.

У куті з великим вмістом оксиду диспрозію утворюються тверді розчини на основі кубічної (C) модифікації оксидів лантанодів. Максимальна розчинність CeO_2 у кристалічній ґратці C- Dy_2O_3 становить 10 мол. %. Область гомогенності C- Dy_2O_3 майже не змінюється з пониженням температури від 1500 до 1100 °С.

У потрійній системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при 1500 та 1100 °С нових фаз не виявлено. В системі утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (T) модифікації ZrO_2 , кубічної (C) модифікації Yb_2O_3 , кубічної модифікації зі структурою типу флюориту (F) CeO_2 (ZrO_2) та упорядкованої фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі (рис.16).

У системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 при 1500 та 1100 °С присутня упорядкована фаза ромбоєдричної структури (рис. 16). Гранична розчинність діоксиду церію в δ -фазі складає 12 та 4 мол. % за перерізом CeO_2 –(60 мол. % ZrO_2 –40 мол. % Yb_2O_3). Внаслідок термодинамічної стабільності упорядкованої δ -фази в системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 утворюється одна трифазна область (C+F+ δ) (рис. 16).

В області з низьким вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі кубічної (C) модифікації оксиду ітербію, які мають значну протяжність. Гранична розчинність ZrO_2 в C- Yb_2O_3 за перерізом Yb_2O_3 –(60 мол.% ZrO_2 –40 мол. % CeO_2) становить 24 мол. % (при 1500 та 1100 °С). Параметри елементарної комірки при цьому змінюються від $a = 1,0425$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0447$ нм для трифазного зразка (C+F+ δ) складу 27 мол. % ZrO_2 –18 мол. % CeO_2 –55 мол. % Yb_2O_3 відпаленого при 1500 °С. З наведених даних можна зробити висновки, що параметри елементарної комірки зростають унаслідок збільшення середнього іонного радіуса легуючих домішок, що входять у дану кристалічну ґратку. Внаслідок заміщення в кристалічній ґратці зберігається ефективна концентрація вакансій, а, отже, і ступінь упорядкування. Однак, аліовалентне заміщення поступово призводить до заповнення цих вакансій киснем. Можна відзначити, що впорядкована фаза C-типу спостерігається завдяки впорядкуванню 0,5 вакансії кисню.

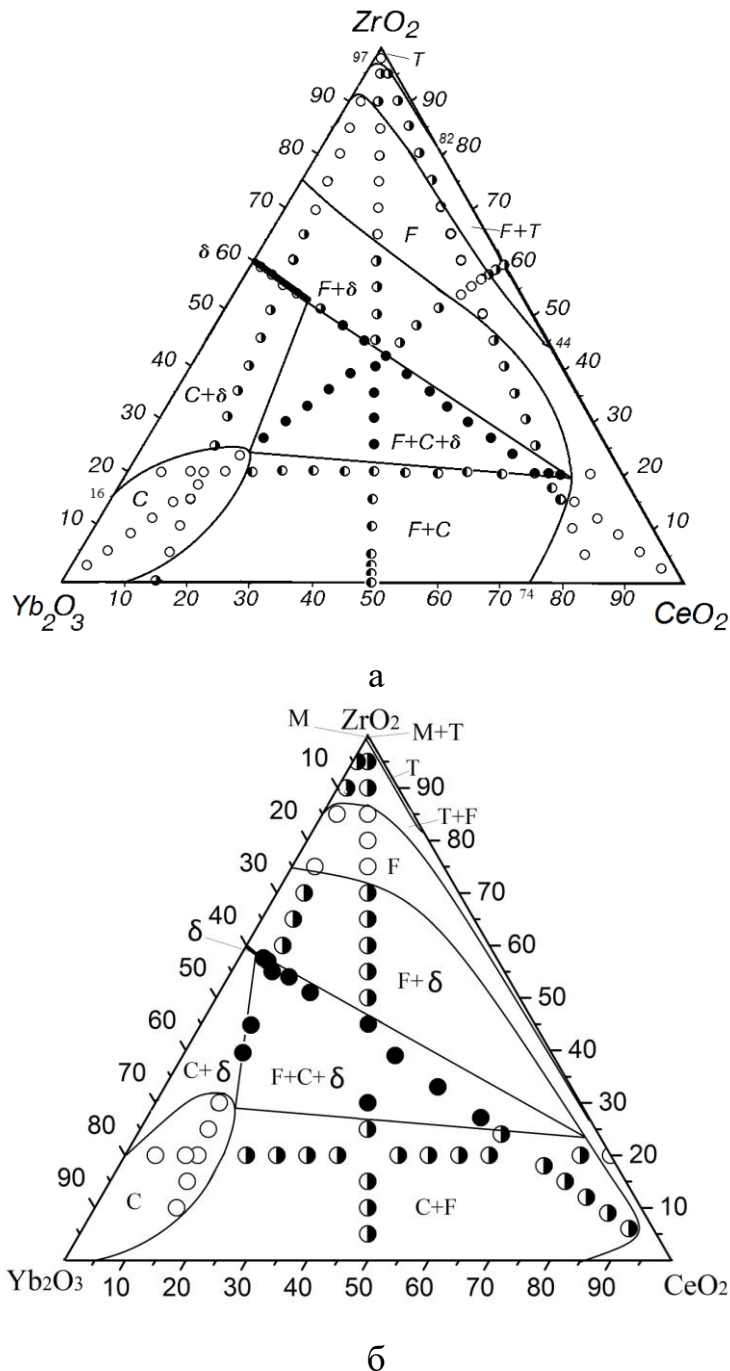


Рис. 16. Ізотермічні перерізи діаграми стану системи ZrO_2 - CeO_2 - Yb_2O_3 при температурах 1500 °C (а) та 1100 °C (б), (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки)

У п'ятому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг потрійних систем ряду CeO_2 - La_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$), що представлені у вигляді ізотермічних перерізів при температурах 1500 та 1250 °C (рис.17–18).

У системах CeO_2 - La_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1500 та 1250 °C нові фази не виявлено. Встановлено, що в цих системах утворюються області твердих розчинів різної протяжності на основі F- CeO_2 , A-, B-, C- модифікацій Ln_2O_3 і упорядкованої фази LaErO_3 (R) зі структурою типу перовскиту з ромбічним спотворенням.

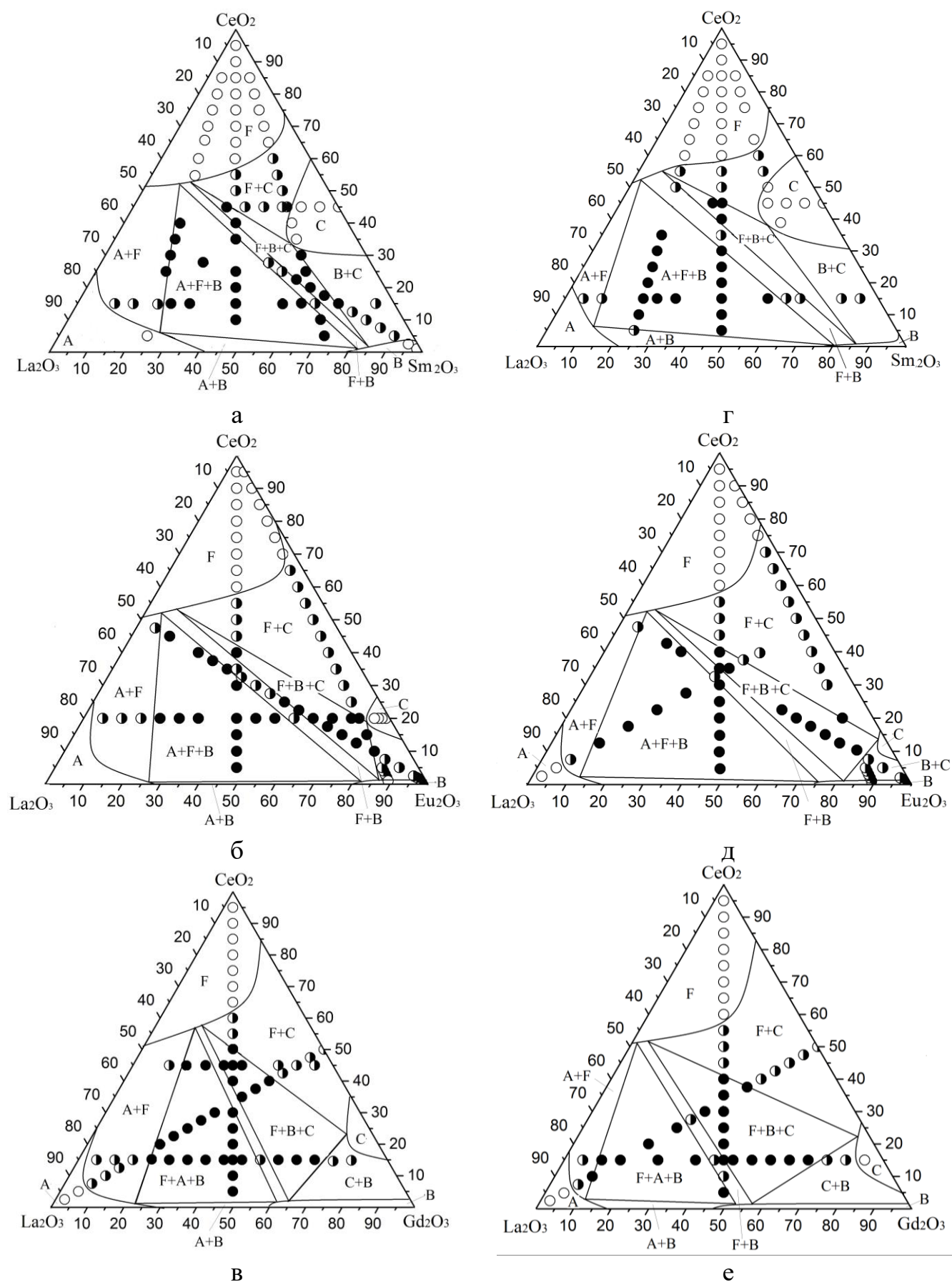


Рис. 17. Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$)
 а, б, в - при 1500 °C, г, д, е - 1250 °C (● – трифазні ◐ – двофазні та ○ – однофазні зразки)

Ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) мають подібну будову, хоча і характеризуються деякими відмінностями, пов'язаними з поліморфізмом вихідних компонентів. Ізотермічні перерізи цих систем при 1500 та 1100 °С, складаються з п'яти двофазних ($\text{F}+\text{A}$, $\text{A}+\text{B}$, $\text{B}+\text{F}$, $\text{F}+\text{C}$, $\text{C}+\text{B}$ і двох трифазних ($\text{A}+\text{F}+\text{B}$, $\text{F}+\text{B}+\text{C}$) областей.

Найбільшу область ізотермічних перерізів діаграм стану досліджених систем займають тверді розчини зі структурою типу флюориту (F-CeO_2). Слід зазначити, що зі зміною одного з компонентів ряду систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ і, відповідно, зменшенням іонного радіуса від Sm^{3+} (0,100 нм) до Gd^{3+} (0,0972 нм) спостерігається зменшення області гомогенності кубічних твердих розчинів F-CeO_2 .

Тверді розчини на основі гексагональної модифікації оксиду лантану мають незначну протяжність. Із зменшенням іонного радіуса лантаніду від Sm^{3+} до Gd^{3+} спостерігається звуження даної області гомогенності від 60 до 90 мол. % La_2O_3 .

Область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ звужується зі зменшенням іонного радіуса лантаніду та пониженням температури. Це пов'язано з температурним інтервалом існування зазначеної поліморфної модифікації оксидів лантаніду.

Будова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ ускладнюється в порівнянні з вище розглянутими системами даного ряду за рахунок утворення впорядкованої фази типу перовскиту (рис. 18). Розчинність CeO_2 у кристалічній ґратці впорядкованої фази типу перовскиту становить ~ 2 мол. %.

В області з великим вмістом оксиду ербію утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації оксидів лантаніду. Область гомогенності зазначених твердих розчинів направлена в кут оксиду лантану. Максимальна розчинність CeO_2 у кубічному твердому розчині на основі $\text{C-Er}_2\text{O}_3$ становить 20 мол. %, вздовж променя Er_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3), (рис. 19).

Коли $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ розчиняється в ґратці Er_2O_3 , ізовалентне заміщення Er^{3+} на La^{3+} буде зберігати ефективну концентрацію вакансій кисню, а, отже, і ступінь упорядкування. Однак, аліовалентне заміщення Ce^{4+} на Er^{3+} призводить до заповнення цих вакансій киснем. Таке заповнення вакансій із збільшенням кількості $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ призводить до перетворення впорядкованої фази С-типу в неупорядковану фазу зі структурою типу флюориту, оскільки рушійна сила упорядкування, тобто, кількість вакансій, поступово зменшується із збільшенням кількості легуючих домішок.

Мікроструктури зразків системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ випалених при 1500 °С представлені на рис. 20.

У шостому розділі наведено результати дослідження фазових рівноваг систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), що представлені у вигляді ізотермічних перерізів при температурах 1600, 1500, 1250 та 1100°С (рис. 21).

У системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°С нові фази не виявлені. В області з високим вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 . Розчинність La_2O_3 в T-ZrO_2 складає ~ 1 мол. %, що підтверджено даними РФА. Слід відзначити, що тверді розчини на основі T-ZrO_2 не загартовуються при режимах охолодження, що використовувалися.

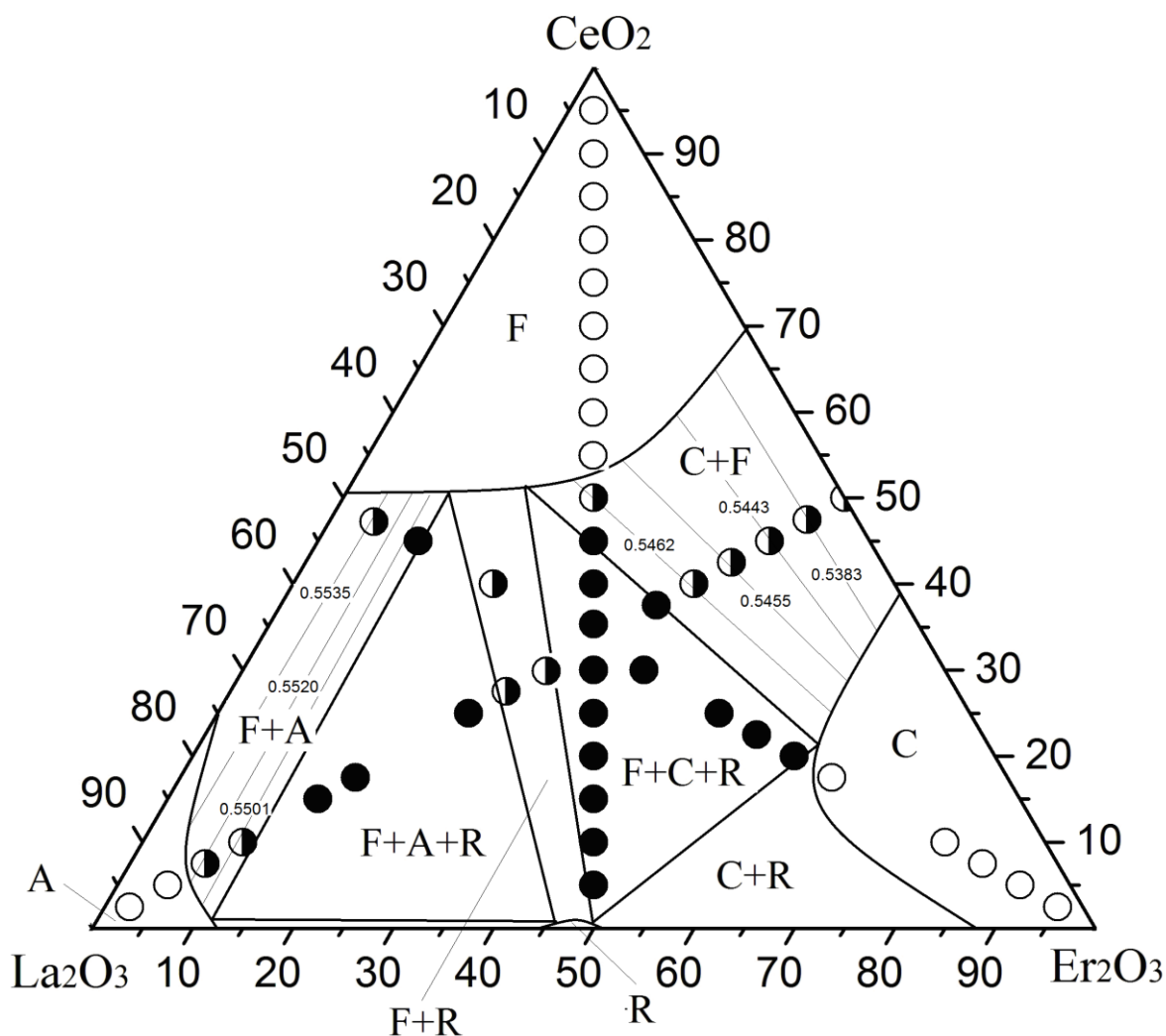


Рис. 18. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ при температурі $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (● – трифазні ○ – двофазні та ○ – однофазні зразки). На конодах указані параметри елементарної комірки (нм): в областях (F+C) та (F+A) – значення a_F

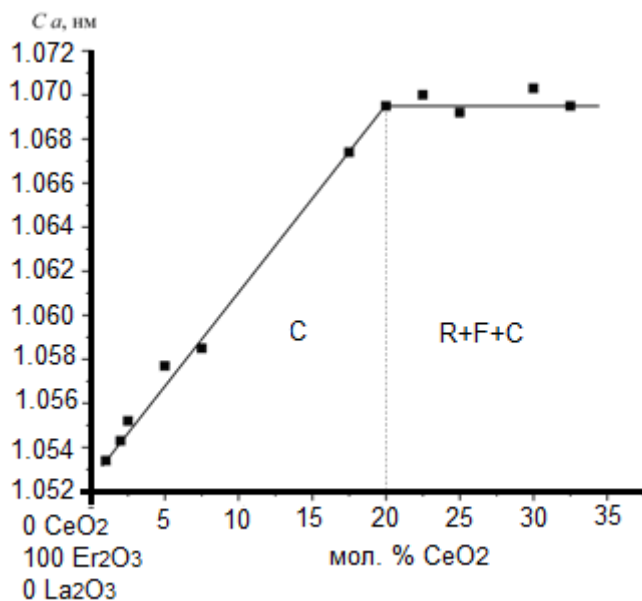


Рис. 19. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів на основі C- Er_2O_3 , за перерізом Er_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3) після термообробки зразків при $1500\text{ }^\circ\text{C}$

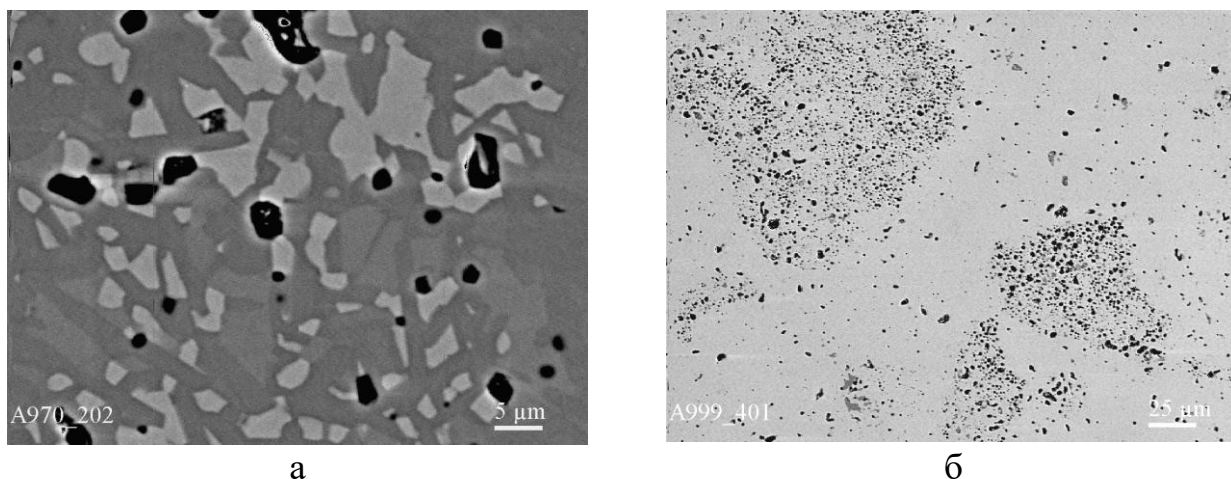


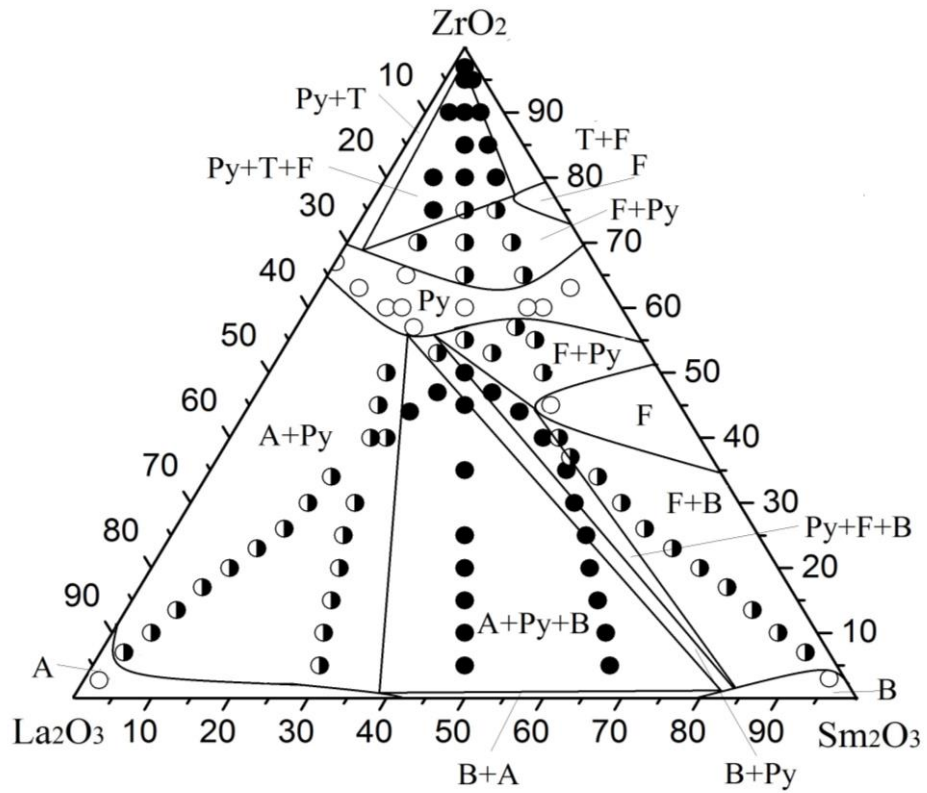
Рис. 20. Мікроструктури зразків системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$, випалених при $1500\text{ }^\circ\text{C}$, BSE (а - 35 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Er_2O_3 , (R+F+C), б - 17.5 мол. % CeO_2 –17.5 мол. % La_2O_3 –65 мол. % Er_2O_3 , (C))

Твердий розчин на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту існує в рівновазі з усіма фазами, що спостерігаються в системі. Подібно тому, як в системі $\text{ZrO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ спостерігали розрив розчинності фази F-ZrO_2 в області існування сполуки $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, поле твердих розчинів на основі флюориту в потрійній системі теж зазнає розриву в області утворення упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору. Гранична розчинність La_2O_3 у кристалічній ґратці F-ZrO_2 становить 5 та 19 мол. % ($1500\text{ }^\circ\text{C}$) відповідно.

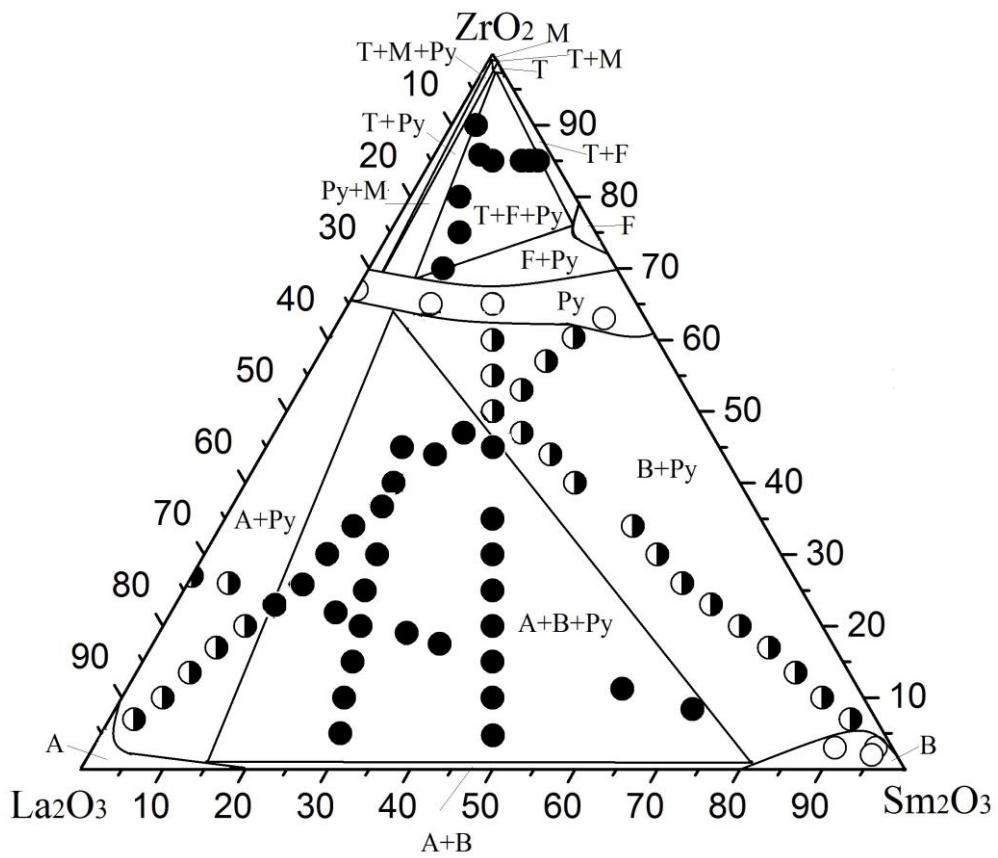
У неупорядкованому твердому розчині зі структурою типу флюориту іони Zr^{4+} заміщаються іонами Sm^{3+} , а ті, в свою чергу, ізоморфно заміщаються іонами La^{3+} . При збільшенні концентрації La_2O_3 частина твердого розчину зі структурою типу флюориту упорядковується з утворення фази зі структурою типу пірохлору.

Характерною особливістю даних ізотермічних перерізів є утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі фази зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). Область гомогенності зазначених твердих розчинів характеризується звуженням в області з більшою концентрацією оксиду самарію. Це, напевно, пов'язано з температурною стабільністю даної впорядкованої фази в подвійних системах. Оскільки гранична температура існування $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ становить $2340\text{ }^\circ\text{C}$, а $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ – $2025\text{ }^\circ\text{C}$ та $1920\text{ }^\circ\text{C}$, то це має відображення на ізотермічному перерізі при $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Отже при температурах вище $\sim 2000\text{ }^\circ\text{C}$ буде утворюватись граничний твердий розчин на основі фази зі структурою типу пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

При збільшенні концентрації оксиду самарію спостерігається розупорядкування кристалічної ґратки та утворення твердих розчинів зі структурою типу флюориту. В той же час розчинність La_2O_3 у кристалічній ґратці твердого розчину $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ дещо менше і становить 11 мол. % на перерізі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(67\text{ мол. \% ZrO}_2\text{--}33\text{ мол. \% Sm}_2\text{O}_3)$. Напевно, утворення твердих розчинів зі структурою типу пірохлору в цій системі пов'язано



a



б

Рис. 21. – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 (а) та 1100 °C (б), (●– трифазні ◐ – двофазні та ○ – однофазні зразки)

переважно із заміщенням іонів La^{3+} іонами Sm^{3+} . Оскільки іон La^{3+} характеризується більшим іонним радіусом, ніж Sm^{3+} , іони самарію легше замішають іони більшого розміру та характеризуються більшою розчинністю. Заміщення в підґратці катіонів Zr^{4+} супроводжується утворенням кисневих вакансій.

З пониженням температури спостерігається утворення однієї області гомогенності на основі F-ZrO_2 , що знаходиться в області з великим вмістом оксиду цирконію і пов'язано з будовою подвійної системи $\text{ZrO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$. При 1100°C утворюється досить вузька трифазна область (T+M+Py), що не характерна для ізотермічного перерізу при 1500°C , існування якої обумовлено поліморфним перетворення діоксиду цирконію та утворення досить вузької області гомогенності M-ZrO_2 . При зниженні температури до 1100°C спостерігається звуження всіх областей гомогенності твердих розчинів, що існують у даній системі, в тому числі і упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору.

У потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1250°C нові фази не виявлені. В системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної структури типу флюориту (F-ZrO_2), моноклінної (В) та кубічної (С) модифікацій Eu_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (Т) модифікації ZrO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py).

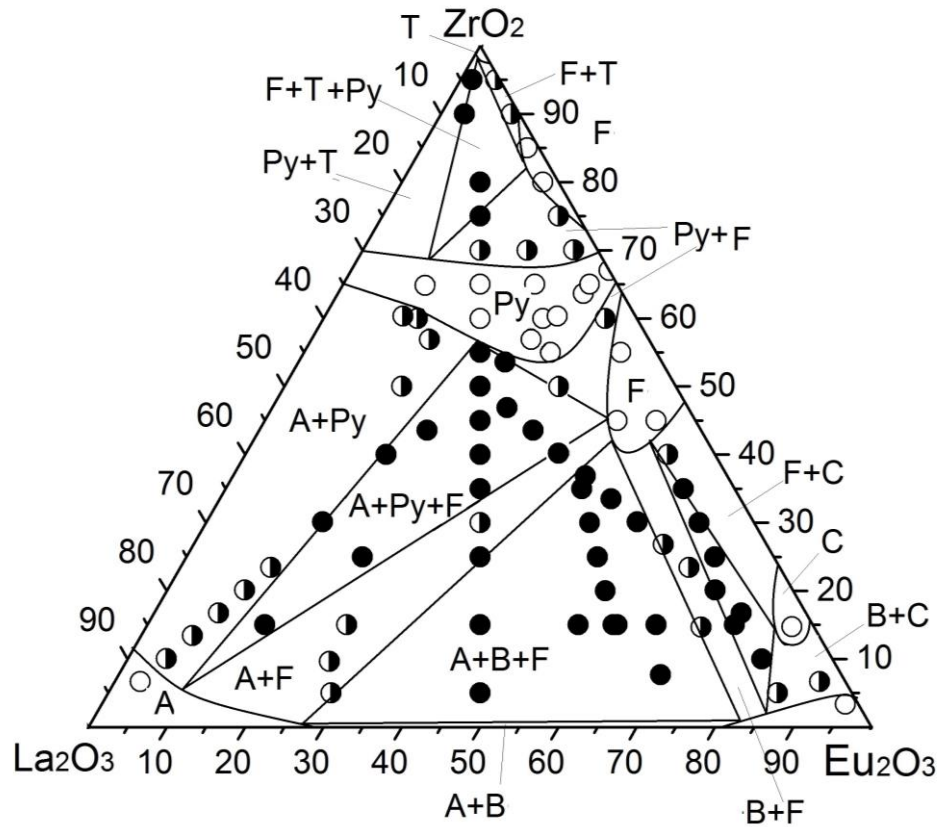
Будова ізотермічних перерізів діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ ускладнюється в порівнянні з вище розглянутою системою $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів.

Твердий розчин на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту існує в рівновазі з усіма фазами, що спостерігаються в системі. Гранична розчинність La_2O_3 в кристалічній ґратці F-ZrO_2 становить 3,5 та 12 мол. % при 1500°C та 5 та 7 мол. % при 1250°C .

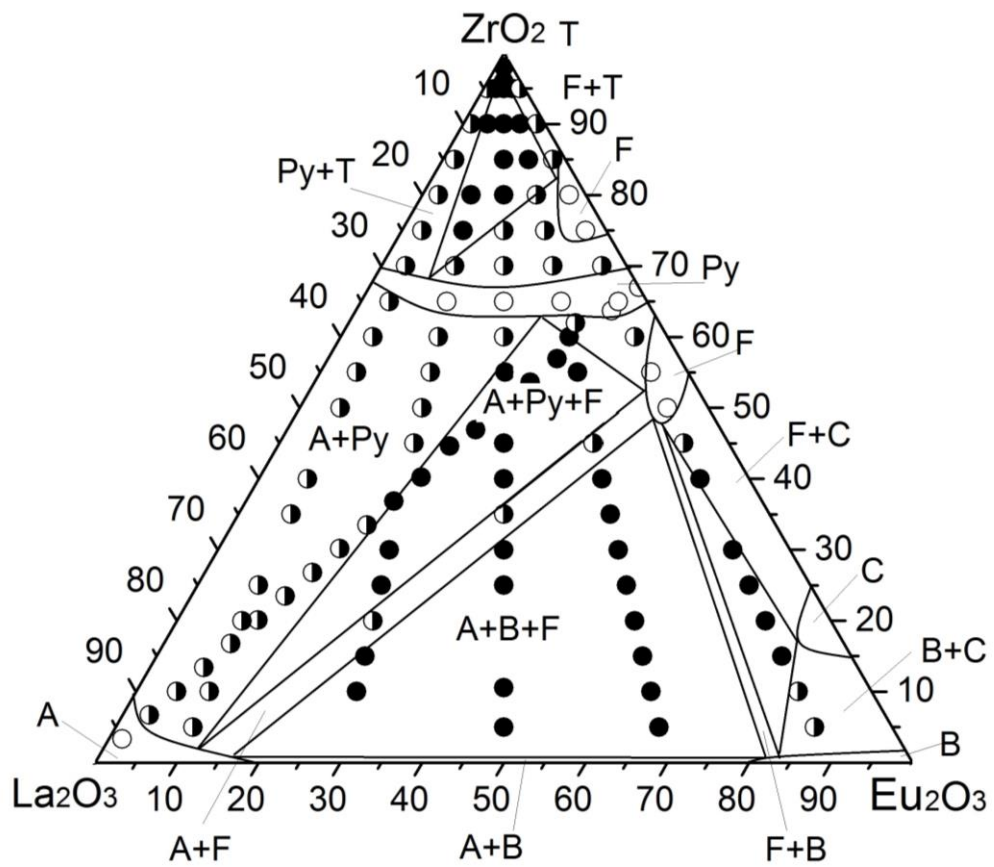
У системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py). При зниженні температури до 1250°C спостерігається звуження області гомогенності упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору, а також не спостерігається значного розширення даної області в порівнянні з системами $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$.

Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1250°C мають подібну будову, однак, спостерігаються деякі відмінності. На відміну від ізотермічного перерізу при 1500°C (рис. 22 а), при 1250°C (рис. 22 б) спостерігали звуження областей гомогенності всіх твердих розчинів, що утворюються в системі, за винятком Т- ZrO_2 .

У потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 та 1500°C нові фази не виявлено. Встановлено, що в ній утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) та моноклінної (В) модифікацій Gd_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (Т) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді



a



б

Рис. 22 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1250 °C (●– трифазні ○ – двофазні та ○ – однофазні зразки)

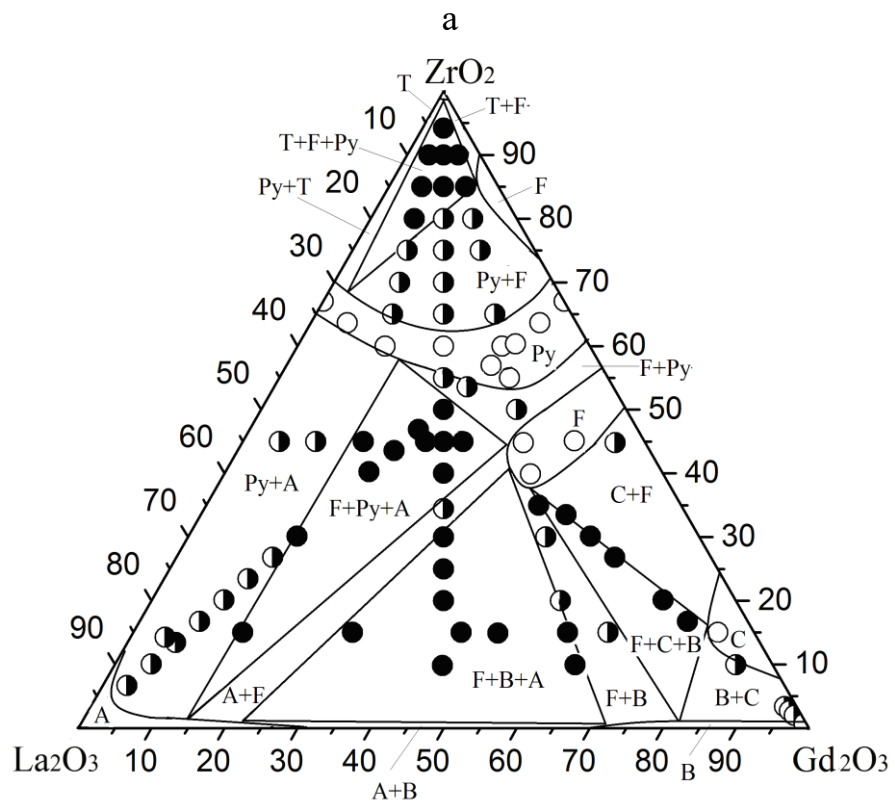
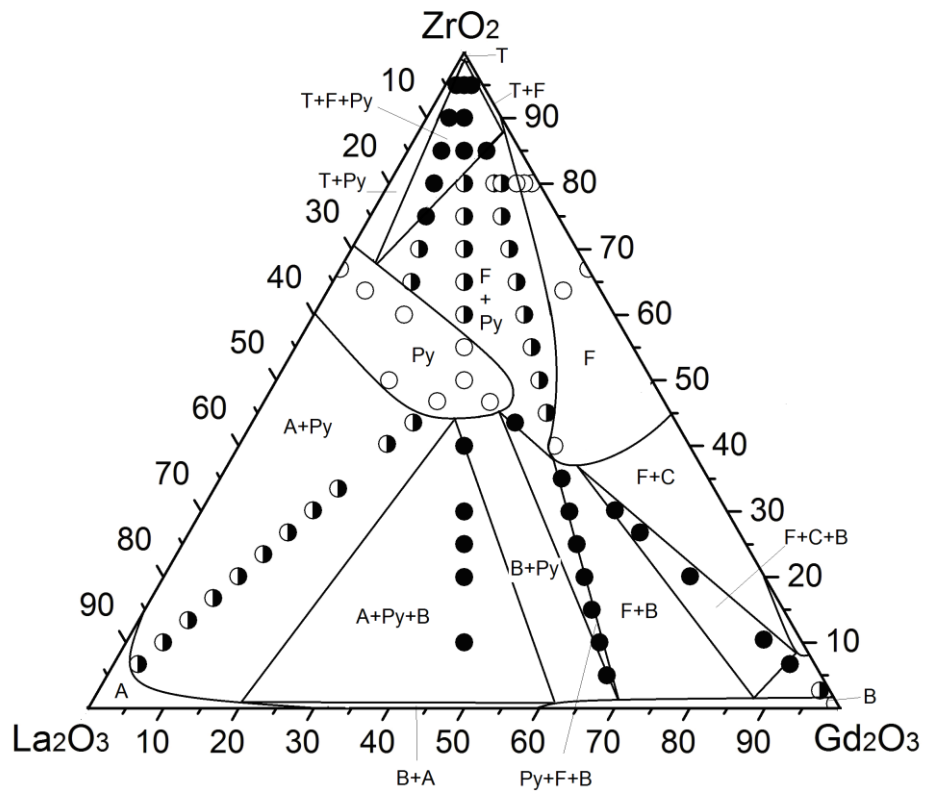


Рис. 23 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 (а) та 1500 °С (б), (●– трифазні ◐ – двофазні та ○ – однофазні зразки)

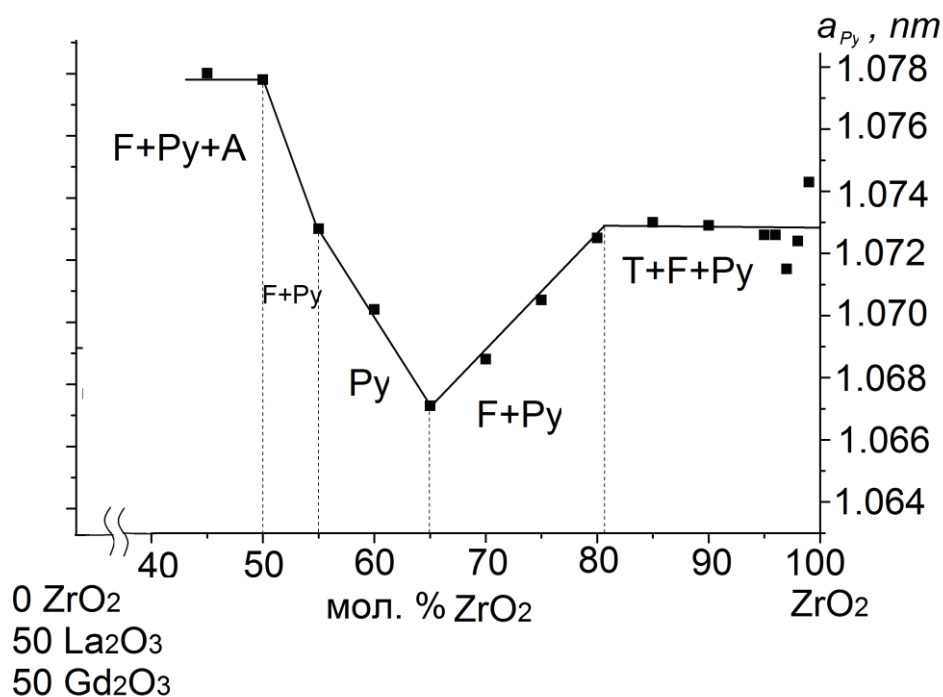


Рис. 24 Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) за перерізом ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3) у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 після термообробки зразків при 1500 °С

розчини зі структурою типу флюориту на основі ZrO_2 та упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Zr_2Ln_2O_7$.

Упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Ln_2Zr_2O_7$ (Py) утворює неперервний ряд твердих розчинів та знаходиться в рівновазі з усіма фазами, що існують у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 при температурі 1500 °С. Концентраційну залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору представлено на рис. 24.

З наведених результатів (рис. 24) випливає, що зі збільшенням концентрації ZrO_2 спостерігається зменшення параметра елементарної комірки, тобто, відбувається насичення кристалічної ґратки упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору іонами Gd^{3+} . Однак, при досягненні ~ 70 мол. % ZrO_2 параметр елементарної комірки дещо збільшується, що, напевно, характеризує заміщення іонів Gd^{3+} іонами La^{3+} , тобто, насичення кристалічної ґратки іонами більшого розміру.

З підвищенням температури до 1600 °С спостерігається утворення граничної області гомогенності упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py). Розчинність Gd_2O_3 у кристалічній ґратці $La_2Zr_2O_7$ становить 33 мол. %.

У цьому розділі проаналізовано результати експериментальних досліджень та літературні дані про будову трикомпонентних систем ряду ZrO_2 – CeO_2 – Ln_2O_3 ($Ln = La$ – Yb), та $ZrO_2(CeO_2)$ – Ln_2O_3 – Ln_2O_3 ($Ln = La$ – Yb) і

обмежуючих подвійних систем $\text{CeO}_2(\text{La}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$). Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса лантанноїда в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ область гомогенності кубічних твердих розчинів F--CeO_2 звужується. Для подвійних систем ряду $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ характерно утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 .

Характер фазових рівноваг у системах ряду $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ визначається високою термодинамічною стабільністю фази зі структурою типу пірохлору, яка знаходиться в рівновазі практично з усіма фазами цих систем. Фаза зі структурою типу пірохлору утворює з оксидами лантанноїдів приблизно однаково вірогідне заміщення катіонів Me^{3+} та Me^{4+} у вузлах структури пірохлору. Додавання іону з розміром меншим, ніж La^{3+} (0.114 нм), призводить до зменшення співвідношення $R=(r_A/r_B)$ у бік критичного значення 1.2 і, відповідно, до зменшення вірогідності впорядкування фази зі структурою типу пірохлору.

Отже, заміщення іонів Ln^{3+} у структурі пірохлору, збагаченого оксидами лантанноїдів призводить, напевно, до утворення твердого розчину $\text{La}_{2+x-y}\text{Zr}_{2-x}\text{Ln}_y\text{O}_{7-x/2-y/2+1+x/2}$, а в твердих розчинах, збагачених ZrO_2 , можливе вибіркове заміщення іонів цирконію іонами лантанноїдів у випадку дотримання умови компенсації зарядів $\text{La}_{2-x}\text{Zr}_{2+x-y}\text{Ln}_y\text{O}_{7+x/2-y/2-1-x/2+y/2}$.

На основі літературних джерел та закономірностей, отриманих у цьому дослідженні, було побудовано прогнози будови ізотермічних перерізів діаграм стану систем ряду $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ при 1900, 1600 та 1250 °С (рис. 25) та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Yb, Lu}$) при 1500 °С. Закономірності будови ізотермічних перерізів базуються на концентраційній та температурній стійкості проміжних фаз зі структурою типу пірохлору (Py) і δ -фази, а також поліморфних модифікацій вихідних компонентів.

Фазові рівноваги на представлених ізотермічних перерізах пов'язані з розмірним фактором. Компоненти з близькими значеннями іонних радіусів легко ізоморфно заміщують один одного і, як наслідок, утворюються неперервні ряди твердих розчинів. Таким чином, зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} спостерігається ускладнення будови ізотермічних перерізів діаграм стану систем рядів $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ внаслідок збільшення різниці між іонними радіусами La^{3+} та Ln^{3+} .

Отримані дані є науковою основою для створення нових перспективних керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики, медицини, ядерної промисловості, термобар'єрних покриттів, паливних комірок та ін.

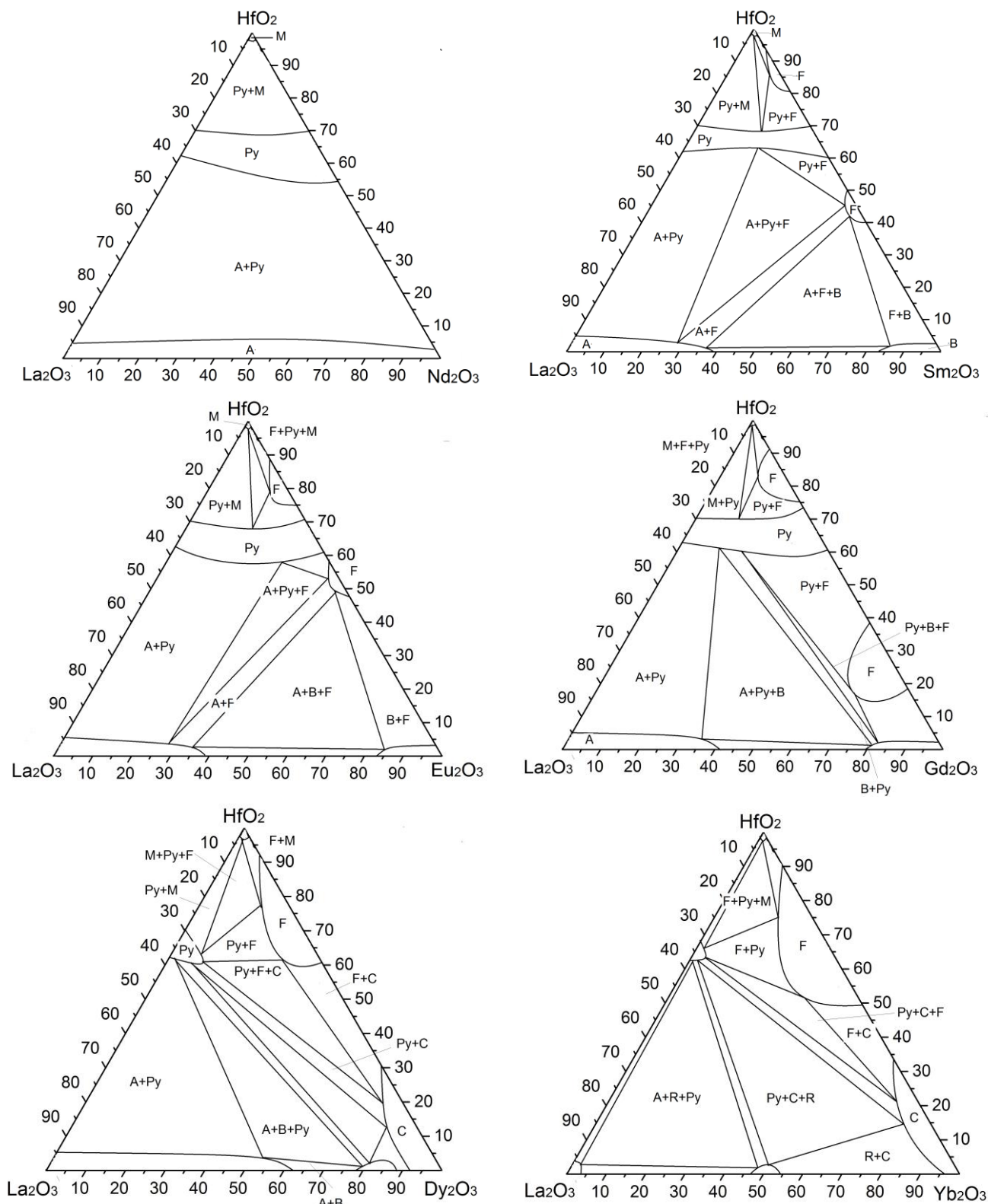


Рис. 25 – Прогноз будови ізотермічних перерізів діаграм стану систем ряду $\text{HfO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ при 1600°C

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

За допомогою методів фізико-хімічного аналізу (РФА, петрографії, растрової електронної мікроскопії та ЛРСА) вперше проведено комплексне дослідження фазових рівноваг у потрійних системах $(\text{ZrO}_2)\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$. Побудовано елементи діаграм стану десяти потрійних

систем. Представлено елементи п'яти та п'ять повних діаграм стану подвійних систем. Показано загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантанойда.

1. Вперше вивчено взаємодію фаз у потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--LaO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при температурах 1600, 1500, 1250 та 1100 °C у всьому інтервалі концентрацій. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при зазначених температурах. Встановлено, що в системах утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованої фази $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, що кристалізується в кубічній структурі типу пірохлору (Py). Показано, що в досліджених системах у рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: твердих розчинів із структурою типу флюориту F ($Fm3m$), упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору, що є похідною від структури типу флюориту, і С-типу оксидів РЗЕ ($Ia3$).

2. Встановлено, що в системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору.

3. Вперше вивчено фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--LaO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1250 і 1500 °C в усьому інтервалі концентрацій. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану цих систем при зазначених температурах. Нові фази в системі не виявлено. Встановлено, що в системах утворюються тверді розчини на основі (F) модифікації CeO_2 із структурою типу флюориту, моноклінної (B), кубічної (C), гексагональної (A) модифікацій Ln_2O_3 та упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaErO_3 (R). Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова ізотермічних перерізів при температурах дослідження, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів.

4. Вперше вивчено фазові рівноваги в потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при температурах 1100 і 1500 °C у всьому інтервалі концентрацій. Побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 та 1500 °C. Встановлено, що в системах утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а також і упорядкованої фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ). Показано, що в досліджених системах у рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: твердих розчинів із структурою типу флюориту F ($Fm3m$), упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py) $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ та упорядкованої фази $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ), що є похідними від структури типу флюориту ($Fd3m$), а також С-типу оксидів лантанойдів ($Ia3$).

5. Вперше встановлено основні закономірності будови діаграм стану подвійних систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$) в інтервалі температур 600–1500 °C. Встановлено, що для систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ зі зменшенням іонного радіуса лантанойдів стабільними є кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту (F) та С-модифікації оксидів РЗЕ, що розділені між собою гетерогенною областю. З пониженням температури області гомогенності

зазначених твердих розчинів звужуються у всіх досліджених системах. Встановлено, що утворення впорядкованих фаз при зазначених умовах експериментів для всіх систем ряду не спостерігалось. Для подвійних діаграм стану $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Y}$) характерна майже симетрична будова внаслідок близькості іонних радіусів вихідних компонентів.

6. Встановлено, що для подвійних систем ряду $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ характерно утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій вихідних компонентів, а також упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 . Зі зменшенням іонного радіуса Ln^{3+} ускладнюється будова зазначених діаграм стану за рахунок збільшення стабільності кубічних твердих розчинів С-типу та утворення упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 .

7. Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температурах 1500, 1100 °С утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено межі твердих розчинів, що утворюються в системі при зазначених температурах. Установлено, що упорядкована фаза $\text{Yb}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ (δ) відповідає стехіометричному складу 40 мол. % Yb_2O_3 . Встановлено, що зі зменшенням іонного радіуса лантаніда від 0,093 нм (Dy^{3+}) до 0,087 нм (Yb^{3+}) будова діаграми стану подвійних систем на основі оксиду цирконію та лантанідів ускладнюється за рахунок утворення упорядкованої δ -фази.

8. Показано загальні закономірності взаємодії фаз у твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаніда. На підставі встановлених закономірностей будови діаграм стану подвійних та потрійних систем побудовано прогнози ізотермічних перерізів діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) при 1500 °С та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1900, 1600 та 1250 °С. Показано, що для систем $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ церієвої підгрупи характерно утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

статті

1. **Kornienko O.A** Structure of isothermal sections of the state of the system $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ at temperatures 1500 and 1250 °С / O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameljuk, Yu. M. Bataiev // Journal of the European Ceramic Society – 2021 – Vol. 41, no. 3 – P. 2145–2156. **Q1** <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.10.033> (особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).

2. Лавриненко О.М. Вплив температури на структуроутворення в системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ / О. М. Лавриненко, О. І. Биков, Ю. М. Батаєв, М. М. Батаєв, **О. А. Корнієнко** // Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. – 2020. – Том 25 – №3 (75) – С. 76–85. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3\(75\).208388](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2020.3(75).208388) (особистий внесок здобувача: обробка результатів досліджень, участь в обговоренні результатів та підготовка рукопису статті).

3. **Kornienko O. A** Phase relations in the system ternary based on ceria, zirconia and ytterbia at 1500 °C / O. A. Kornienko, O. R. Andrievskaya, A. K. Barshchevskaya // Journal of Chemistry and Technologies – 2020 – Vol. 28, no. 2 – P. 142–152 <https://doi.org/10.15421/082015> **Q4** (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі ZrO_2 – CeO_2 – Yb_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

4. **Kornienko O. A** Phase Relation Studies in the CeO_2 – La_2O_3 – Er_2O_3 System at 1500°C / O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, O. I. Bykov, Yu. V. Yurchenko, A. K. Barshchevskaya // Journal of the European Ceramic Society – 2020 – Vol. 40, no. 12 – P. 4184–4190. **Q1** <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.04.042> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі CeO_2 – La_2O_3 – Er_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

5. **Kornienko O. A.** Phase equilibria in the systems with ZrO_2 , CeO_2 and Dy_2O_3 / O.A. Kornienko, O. R. Andrievskaya // Innovative Scientific Researches: European Development Trends and Regional Aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2020. – p. 155–158. <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9-58> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі ZrO_2 – CeO_2 – Dy_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

6. **Корнієнко О. А.** Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Eu_2O_3 при температурі 1250 °C / О. А. Корнієнко, О. І. Биков, А. В. Самелюк, Ю. В. Юрченко // Український хімічний журнал. – 2020. – Т. 11, № 3. – P. 35–47. <https://doi.org/10.33609/0041-6045.86.3.2020.35-47> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі CeO_2 – La_2O_3 – Eu_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

7. **Kornienko O. A.** Interaction of ceria and erbia in air within temperature range 1500 – 600 °C / O. R. Andrievska, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameliuk, Z. D. Bohatyriova // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, no. 8 – P. 3098–3103). **Q1** <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.002> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі CeO_2 – Er_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

8. Andrievskaya E. R. Phase relation rtudies in the CeO_2 – Eu_2O_3 system at 600 to 1500 °C / E. R. Andrievskaya, **O. A. Kornienko**, A. V. Sameljuk, A. Sayir // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, no. 3 – P. 751–758. **Q1**. [10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.045](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.10.045) (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі CeO_2 – Eu_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

9. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 system at 1600°C/ E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. I. Bykov [et al.] // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2020. – V. 58, no. 11–12. – P. 714–724. **Q3** <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 , обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

10. **Kornienko O. A.**, Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ system at 1100°C / E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. I. Bykov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2020. – V. 59, no. 5–6. – P. 342–349. **Q3** <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00167-0> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

11. **Kornienko O. A.** Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1100°C / E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. I. Bykov // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2020. – V. 59, no. 3–4. – P. 224–231. **Q3** <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00154-5> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

12. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С / О. А. Корнієнко // Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. – 2019. – Т. 24, № 2 (70) – С. 71–83. [https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2\(70\).169231](https://doi.org/10.18524/2304-0947.2019.2(70).169231)

13. Andrievskaya E. R. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600° C / E. R. Andrievskaya, **O. A. Kornienko**, A. V. Sameljuk, A. I. Bykov // Journal of the European Ceramic Society. – 2019. – V. 39, no. 9. – P. 2930–2935. **Q1** <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

14. **Kornienko O. A.** Phase equilibria in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ system in the temperature range 1100–1500°C / O. A. Kornienko, O. V. Chudinovych, A. I. Bykov, A. V. Samelyuk, E. R. Andrievskaya // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2019. – V. 58, no. 1–2. – P. 89–98. **Q3** <https://doi.org/10.1007/s11106-019-00051-6> (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

15. Андрієвська О. Р. Взаємодія оксидів лантану та гадолінію при температурі 1100 °С / О. Р. Андрієвська, **О. А. Корнієнко**, О. І. Биков // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. – 2017. – № 26. – С.23–30. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

16. **Корнієнко О. А.** Взаємодія оксидів лантану та ербію при температурі 1500 С / О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, А. В. Самелюк // Український хімічний журнал. – 2018. – Том 84, № 6. – С. 95–102. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

17. **Корнієнко О. А.** Взаємодія оксидів лантану та самарію при температурі 1250 С / О. А. Корнієнко // Український хімічний журнал. – 2018. – Том 84, № 3. – С. 28–33. (*особистий внесок здобувача: синтез*

зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті).

18. Андрієвська О. Р. Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100°C / О. Р. Андрієвська, О. І. Биков, Ж. Д. Богатирьова, **О. А. Корнієнко** // Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія 2018. – Том 23. – № 5(65). – С. 82–93. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

19. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100°C / О. А. Корнієнко, С. Ф. Корічев, Ж. Д. Богатирьова, О. Р. Андрієвська // Вісник Одеського національного університету. Серія Хімія. – 2016. – Т. 21–№ 3(59) – С. 77–87. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

20. Андрієвська О. Р. Фазові співвідношення в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при температурі 1500°C / О. Р. Андрієвська, **О. А. Корнієнко**, Ж. Д. Богатирьова, А. В. Самелюк, І. С. Субота, Ю. В. Юрченко // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. – 2016. – № 25. – С. 12–26. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

21. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурах $1100, 1500^\circ\text{C}$ / О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, С. Ф. Корічев // Вісник Харківського національного університету імені В. М. Каразіна. Серія Хімія. – 2016. – В. 27 (50). – С. 39–48. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

22. **Корнієнко О. А.** Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100°C / О. А. Корнієнко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2016. – В. 24 (2). – С. 94–101.

23. Андрієвська О. Р. Взаємодія оксидів церію та європію при температурі 1500°C / О. Р. Андрієвська, Ж. Д. Богатирьова, **О. А. Корнієнко**, А. В. Самелюк, І. С. Субота // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства – 2014. – № 23. – С. 19–27. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків для вивчення фазових рівноваг в системі $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$, обробка результатів досліджень підготовка рукопису статті*).

24. **Корнієнко О. А.** Фазові співвідношення в системі $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурі 1500°C / О. А. Корнієнко // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства – 2014. – № 23. – С. 3–9.

25. **Корниенко О. А.** Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температуре 1500°C / О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера, И. С. Суббота // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства – 2013. – № 22. – С. 19–27. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті*).

Тези доповідей

26. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С / О. А. Корнієнко, Г. К. Брацевська, О. І. Биков [та ін.] // VI Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів-2020», тези доповідей. – Р., 2020. – С. 35. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

27. **Корнієнко О. А.** Взаємодія оксидів цирконію, лантану та самарію при температурі 1500 °С / О. А. Корнієнко, А. В. Самелюк, О. І. Биков [та ін.] // IV Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії дослідження та перспективи», тези доповідей. – Ж., 2020. – С. 138–139. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

28. **Kornienko O. A.** Phase Relation and advanced ceramics $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °С / О. А. Kornienko, E. R. Andrievskaya, O. I. Bykov [et al.] // 6Th International Conference High Mat Tech, (28–30 October, Kiev, , Ukraine), 2019. – Р. 15. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

29. Yurchenko Y. V. Phase relations and advanced materials in the $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system/ Y. V. Yurchenko, **O. A. Korniienko**, O. I. Bykov [et al.] // 13th Conference for Young Scientists in Ceramics Department of Materials Engineering (Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad October 16–19), 2019. –Р.150. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

30. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ (Yb_2O_3) / О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, О. В. Чудінович, [та ін.] // VI-а Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» Присвячена 100-річчю Г.В. Самсонова (22-24 травня). – Київ, Україна, 2018. – С. 28. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

31. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги та перспективні матеріали в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ / О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, О. І. Биков, Ж. Д. Богатирьова // VII Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (11–13 квітня 2018 р.). – Київ, 2018. – С. 117. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

32. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С / О. А. Корнієнко, О. Р. Андрієвська, О. І. Биков, Л. М. Спасьонова // Хімічні проблеми сьогодення 2017. Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю. Збірник тез доповідей до 80-річчя Донецького Національного Університету імені Василя Стуса (27–29 березня 2018, Вінниця). – С. 193. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

33. **Kornienko O. A.** Phase relation in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ system at 1500 °С / О. А. Korniienko, E. R. Andrievskaya, A. I. Bykov, A. V. Sameljuk // The 12th

Students' Meeting'', SM-2017 Processing and Application of Ceramics (October 18–21, Novi Sad, Serbia). – Warsaw University of Technology. – 2017. – P. 76. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

34. **Корнієнко О. А.** Фазові рівноваги в подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$ / О. А. Корнієнко, О. Р. Андриєвська, О. І. Биков, Ж. Д. Богатирьова // Десята Українська наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення», (27–29 березня, 2017, Вінниця, Україна). – С. 162. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

35. Andrievskaya E. R. Phase reactions and properties of phases in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C / E. R. Andrievskaya, **О. А. Kornienko**, A. V. Kryuchko, J. D. Bogatyryova // Abstract of IX International Conference “Materials and Coatings for Extreme Environments Performance: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization”. Section A. Principles of engineering for the Processes of Manufacturing Materials and Coatings for Operation in Hazard Conditions., (15–19 August, 2016). – Kiev, Ukraine. – P. 21. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

36. **Корниенко О. А.** Фазовые равновесия и свойства твердых растворов в системе $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ / О. А. Корниенко, С. В. Ренкас, А. Ю. Соломенко [та ін.] // VI Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, ХТФ КПІ (20–22 квітня 2016, Київ, Україна). – Київ. – С. 149. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

37. **Kornienko O. A.** Phase relations in the $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C / О. А. Kornienko, О. І. Вуков, E. R. Andrievskaya // Дев'ята міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених “Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів, тези доповідей (14–15 мая, 2016 г.). – Київ, Україна, 2016. – С. 186. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

38. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия и перспективные материалы в системе $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, Ю. В. Юрченко // Международная научно-техническая конференция “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, (15–19 августа, 2016 г.). – К. – С. 43–44. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

39. E. R. Andrievskaya Phase relations and advanced ceramic in the $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ systems / E. R. Andrievskaya, **О. А. Kornienko**, Ali Sayir // Workshop Directionally Solidified Eutectic Ceramics (DSEC V). April 3–7, 2016. Warsaw, Poland. P.69. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

40. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксида церия с оксидами иттербия и циркония при 1500 °C / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**,

О. В. Чудинович // IV Международной конференции High Mat Tech, Секция А. Физико-химические основы технологии формирования неорганических материалов, исследование фазовых равновесий, поверхностных и контактных явлений в многокомпонентных системах. 5–8 октября, 2015 г., Киев, Украина. – С. 43. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

41. Kornienko O. A. Interaction cerium oxide with dysprosia at 1500 °C / **О. А. Корниенко**, E. R. Andrievskaya // “The Eleventh Students’ Meeting”, SM-2015 Processing and Application of Ceramics October 21–24, 2015, Novi Sad, Serbia, eds. by Vladimir.V. Srdic, José M. Oton. Faculty of Technology University of Novi Sad, Serbia. – P. 103–104. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

42. Андриевская Е. Р. Фазовые соотношения и перспективные материалы в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, Ю. В. Юрченко // Международная научно-технической конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, 28–29 апреля 2015 г., Украина, Харьков, изд. “Каравелла”, 2015. – С. 30–32. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

43. **Корниенко О. А.** Фазовые равновесия в системе $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °C / О. А. Корниенко, Ю. В. Юрченко, Е. Р. Андриевская // Международной конференции молодых ученых и специалистов «Сварка и Родственные Технологии» Секция 10. Материаловедение. НАН Украины Институт электросварки им. Е.О. Патона, 20–22 мая 2015. Ворзель, Киевская обл., Украина. – С. 270. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

44. Андриевская Е. Р. Взаимодействие и свойства фаз в системе $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 600 °C / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, В. В. Гусаров, Б. А. Криштоп, И. С. Суббота // Международная научно-техническая конференция “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, 29-30 апреля 2014 г., Украина, Харьков, изд. “Каравелла”, 2014. С. 49-50. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

45. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксида церия с оксидами РЗЭ / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, А. В. Самелюк, О. В. Чудинович, Ю. В. Юрченко // IV Международной Самсоновской Конференции «Материаловедение тугоплавких соединений: достижения и проблемы», 21–23 мая 2014 г., Киев, Украина, 2014. – С. 19. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

46. Андриевская Е. Р. Взаимодействие и свойства фаз в системе $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 600 °C / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, В. В. Гусаров, А. А. Макудера, И. С. Суббота // Международная научно-техническая конференции “Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности”, 16–17 апреля 2013 г., Украина, Харьков, изд.

“Каравелла”, 2013. С. 35–36. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

47. **Kornienko O.A.** Phase equilibria and properties of solid solutions in the system $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ at 1100–1500 °C / O. A. Kornienko, A. A. Makudera, E. R. Andrievskaya // The Tenth Students’ Meeting”, SM-2013 Processing and Application of Ceramics November 6–9, 2013, Novi Sad, Serbia, eds. by V. V. Srdic, J. Ranogajec, Faculty of Technology University of Novi Sad, Serbia. – P. 59–60. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

48. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия и перспективные материалы в системе $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °C / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, В. В. Гусаров, А. А. Макудера, В. В. Ткач // Международная научно-техническая конференция «Физико-химические проблемы в технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов». Секция 1. Технология огнеупоров и керамики различного функционального назначения. 8–9 октября, 2013 г., Днепропетровск, Украина. – С. 24. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

49. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксида церия с оксидом европия / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, А. В. Самелюк // Международной конференции High Mat Tech, Секция А. Физико-химические основы технологии формирования неорганических материалов, исследование фазовых равновесий, поверхностных и контактных явлений в многокомпонентных системах. 7–11 октября, 2013 г., Киев, Украина. – С. 71. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

50. Andrievskaya E. R. Phase relations in the systems based on ceria with rare earth oxides and zirconia / E. R. Andrievskaya, **O. A. Kornienko**, Ali Sayir // Abstracts 4th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics October 14th–17th, 2012, Washington, USA. – P. 39. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень*).

51. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия в многокомпонентных оксидных системах на основе церия, циркония и лантаноидов / Е. Р. Андриевская, **О. А. Корниенко**, В. В. Гусаров, А. В. Самелюк // Международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий» 20–24 сентября 2012 г. Большая Ялта, Жуковка, Автономная республика Крым, Украина, 2012. – Секция В. Научные основы и компьютерное моделирование процессов получения материалов и покрытий, работающих в экстремальных условиях. – С. 81. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

52. Andrievskaya E. R. Study of microstructures and phase transformations in the $\text{CeO}_2\text{--Er}_2\text{O}_3$ system / E. R. Andrievskaya, **O. A. Kornienko**, A. V. Sameljuk // Abstracts of Fourteen Annual Conference of the Yugoslav Materials Research Society MRS. 14th Anniversary YUCOMAT 2012, Herceg Novi, Serbia and Montenegro September 3–7, 2012. Organised by: Yugoslav

Materials Research Society and Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts. – P. 44. (*особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка тез*).

Анотація

Корнієнко О.А. Фазові рівноваги в системах оксидів d-елементів IV групи та оксидів лантаноїдів. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2021.

За допомогою методів РФА, петрографії, растрової електронної мікроскопії та ЛРСА вперше проведено комплексне дослідження фазових рівноваг в потрійних системах $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) та $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$) у всьому інтервалі концентрацій. Побудовано фрагменти діаграм стану десяти потрійних систем. Представлено ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1100 і 1500 °С та $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1250 і 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 і 1600 °С, $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1250 і 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ при 1500 та 1100 °С. Вперше вивчено фазові рівноваги в обмежуваних подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 600–1500 °С, $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 2200–1100 °С. Побудовано фрагменти діаграм стану п'яти подвійних систем та п'ять повних діаграм стану.

Показано загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїда. $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Lu}$) при 1500 °С та $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1900, 1600 та 1250 °С на підставі встановлених закономірностей будови діаграм стану подвійних систем. Показано, що для систем $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ церієвої підгрупи характерно утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору. Отримані дані є науковою основою для створення нових перспективних керамічних матеріалів конструкційного та функціонального призначення для енергетики, медицини, ядерної промисловості, термобар'єрних покриттів, паливних комірок та ін.

Ключові слова: ZrO_2 , CeO_2 , Ln_2O_3 , ізотермічні перерізи, упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору, фазові рівноваги, діаграми стану.

Аннотация

Корниенко О.А. Фазовые равновесия в системах оксидов d-элементов IV группы и оксидов лантаноидов. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2021.

Впервые с помощью методов РФА, петрографии, электронной микроскопии и ЛРСА проведено комплексное исследование фазовых

равновесий в тройных системах $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) и $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$). Построены фрагменты десяти диаграмм состояния тройных систем. Представлено изотермические сечения диаграмм состояния систем $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1100, 1500 °С и $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1250, 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1500 и 1600 °С, $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1250 и 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ при 1500 и 1100 °С. Представлены фрагменты пяти диаграмм состояния двойных систем и пять полных. Показаны наиболее общие закономерности взаимодействия фаз в твердом состоянии в зависимости от ионного радиуса лантаноида.

Установлено, что в системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, кристаллизующейся в кубической структуре типа пирохлора (Py). Показано, что в системах с оксидами самария и гадолиния в равновесии находятся преимущественно фазы кубической симметрии: твердых растворов со структурой типа флюорита F ($Fm\bar{3}m$), упорядоченной фазы типа пирохлора ($Fd\bar{3}m$), которая является производной от структуры типа флюорита и C-типа оксидов РЗЭ ($Ia\bar{3}$).

Установлено, что в системах $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$) при 1500 °С образуется непрерывный ряд твердых растворов на основе упорядоченной структуры типа пирохлора.

Впервые исследованы фазовые равновесия в тройных системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Er}$) при 1250 и 1500 °С во всем интервале концентраций. Построены изотермические сечения. Новые фазы в указанных системах не образуются. Установлено, что в указанных системах образуются твердые растворы на основе кубической модификации F- CeO_2 , моноклинной (B), кубической (C), гексагональной (A) модификаций Ln_2O_3 , а также упорядоченной фазы со структурой типа перовскита LaErO_3 (R). Установлено, что с уменьшением ионного радиуса Ln^{3+} усложняется строение изотермических сечений, что связано с полиморфизмом исходных компонентов.

Исследованы фазовые равновесия в тройных системах $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Yb}$) при 1100 и 1500 °С. Установлено, что в системах образуются твердые растворы на основе различных полиморфных модификаций выходных компонентов, а также упорядоченной фазы $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, кристаллизующейся в кубической структуре типа пирохлора (Py), и упорядоченной фазы $\text{Zr}_3\text{Yb}_4\text{O}_{12}$ (δ). Показано, что в системах в равновесии находятся преимущественно фазы кубической симметрии: твердых растворов со структурой типа флюорита F ($Fm\bar{3}m$), упорядоченной фазы типа пирохлора ($Fd\bar{3}m$), которая является производной от структуры типа флюорита и C-типа оксидов РЗЭ ($Ia\bar{3}$).

Установлены основные закономерности строения диаграмм состояния двойных систем ряда $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Lu}$) в интервале температур 600–1500 °С. Установлено, что образование упорядоченных фаз не характерно для данных систем при использованных методах синтеза и термообработки.

Сделан прогноз изотермических сечений диаграмм состояния неизученных ранее тройных систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Yb, Lu}$) при 1500 °C и $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb}$) при 1900, 1600 и 1250 °C. Показано, что для систем $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ цериевой подгруппы характерно образование непрерывного ряда твердых растворов на основе упорядоченной фазы со структурой типа пироклора.

Ключевые слова: ZrO_2 , CeO_2 , Ln_2O_3 , изотермические сечения, упорядоченная фаза типа пироклора, фазовые равновесия, диаграммы состояния.

Summary

Korniienko O.A. Phase equilibria in the systems oxides of the IV group d-elements and rare earths. Manuscript.

The Doctor of Science thesis by speciality 02.00.04 – physical chemistry. I. N. Francevich Institute for Problems of Material Science, NAS of Ukraine, Kyiv, 2021.

Firstly the comprehensive study of phase equilibria in ternary systems $\text{CeO}_2(\text{ZrO}_2)\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm, Eu, Gd, Er}$) and $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Eu, Gd, Yb}$) has been carried out in the whole concentration range using conventional XRD technique, petrography, SEM and X-ray microprobe analyses. The isothermal sections for the systems $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ at 1100, 1500 °C and $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ at 1250, 1500 °C, $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ at 1500 and 1600 °C, $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Sm, Eu, Gd, Er}$) at 1250, 1500 °C and $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ at 1500 °C, $\text{ZrO}_2\text{--CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Yb}_2\text{O}_3)$ at 1500, 1100 °C were constructed. The phase equilibria in the boundary binary systems $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ and $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ have been studied for the first time in the temperature range 600–1500 °C. The fragments of the 5 binary phase diagrams of the $\text{CeO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ (Dy_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3), $\text{ZrO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ systems and complete phase diagrams of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Er_2O_3), $\text{ZrO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ systems were developed.

The main regularities of the phase reactions in the solid state have been revealed depending on lanthanide ionic radius. The topology of isothermal sections were forecasted the unknown ternary systems $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Yb, Lu}$) at 1500 °C and $\text{HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Yb}$) at 2100, 1900, 1600, 1250 °C grounding on the aforementioned regularities of the binary systems studied in this research.

Presented data are scientific background for desing of novel prospective ceramic materials of both structural and functional applications in energy engineering, medicine, nuclar power engineering, thermal barrier coatings and solid oxide fuel cells.

Keywords: ZrO_2 , CeO_2 , Ln_2O_3 , isothermal sections, pyrochlore-type ordered phase, phase equilibria, phase diagrams.

Підписано до друку 24.03.2021 р. Формат 60×90 1/16
Папір офісний. Друк лазерний.
Набір комп'ютерний. Умовн. др. арк. 1,9
Наклад 100 прим. Зам. №2403/02

Надруковано ФОП Гузік О.М.
Ресстраційний номер №2705814113
м. Київ, вул. Б. Гаврилишина, 16
Тел.: 338-16-61