

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

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

Юшкевич Сергій Вікторович

УДК 541.1+546.65:669.017.4

ДИСЕРТАЦІЯ

**ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У СИСТЕМАХ $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ДЕ $\text{Ln} = \text{Nd}$,
 Dy , Ho , Yb**

Спеціальність 102 хімія

Природничі науки 10

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

 С. В. Юшкевич

Науковий керівник д.х.н. Корнієнко Оксана Анатоліївна

Київ – 2024

АНОТАЦІЯ

Юшкевич С.В. **Фазові рівноваги у системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$.** Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 102 – Хімія (Природничі науки). – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України. Київ, 2024 р.

Дисертаційна робота присвячена дослідженню фазових рівновах у потрійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$, побудові ізотермічних перерізів відповідних систем та встановленню закономірностей фізико-хімічної взаємодії у вищевказаних системах.

Зміст роботи викладено у 5 розділах, в яких представлені основні результати дисертації.

У **вступі** обґрунтована актуальність, сформувані мета та завдання дослідження, описані предмет, об'єкт та методологія дослідження, встановлено наукову новизну та практичне значення результатів дисертаційної роботи.

У **першому** розділі приведений літературний огляд. Проаналізувавши дані літературних джерел встановлено, що спостерігається збільшення зацікавленості наукової спільноти до матеріалів на основі діоксиду церію легованого іонами рідкісноземельних елементів. Це зумовлено широким колом використання матеріалів на основі діоксиду церію легованого Ln_2O_3 . Встановлено, що відомості про фазові рівноваги в подвійних та потрійних системах на основі діоксиду церію та оксидів рідкісноземельних елементів обмежені.

З літературних джерел, встановлено, що фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb}$) досліджено за температур

1500–600 °C, в той же час дані для подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) відсутні або не узгоджуються між собою.

Встановлено, що в літературі існують відомості щодо фазових рівноваг в потрійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) та побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем за температур 1500 та 1250 °C. Відомості про будову діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}$) відсутні та потребують детального вивчення.

У **другому** розділі описано вихідні матеріали, а також наведена технологічна схема процесу дослідження фазових рівноваг в системах CeO_2 (Ln_2O_3)– Ln_2O_3 та $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$. Докладно представлені методи дослідження фазових рівноваг, які використані представлений у роботі.

У **третьому** розділі описано результати дослідження фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}$ (1500 °C), Ho (1500–600 °C) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Dy}$ (1500–1100 °C), Ho (1500 °C).

З використанням методів електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу проведено дослідження фазових рівноваг у подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$). Наведено фрагменти діаграм стану двох систем та дві повні діаграми стану двох подвійних систем. Утворення нових фаз у всіх досліджених системах не відбувається.

Встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної структури $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ та двох кубічних структур (F-CeO_2 , $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$). Визначено межі областей гомогенності твердих розчинів: $\text{A-Nd}_2\text{O}_3$ (100–95 мол. % Nd_2O_3 та $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ (65–40 мол. % Nd_2O_3), F-CeO_2 (30–0 мол. % CeO_2). Зі зменшення іонного радіусу лантанноїду спостерігається зменшення кількості фазових полів. В системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1500–600 °C утворюються дві області гомогенності на основі кубічних структур типу $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$ та F-CeO_2 . Гранична розчинність Ho^{3+} в кристалічній ґратці CeO_2 становить 24, 18 та

12 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно. Розчинність Ce^{4+} в кристалічній ґратці $\text{C-}\text{Ho}_2\text{O}_3$ становить 25, 20 та 15 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно.

З використанням результатів та даних, що містяться в літературних джерелах побудовано повну діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 2400–1000 °С. Для цієї системи характерно утворення твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклинної В-модифікації Dy_2O_3 утворюються при температурі ≤ 1800 °С. З пониженням температури спостерігається звуження областей гомогенності всіх фаз, що утворюються в дослідженій системі.

Побудовано повну діаграму стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Ho}_2\text{O}_3$. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі: високотемпературної кубічної (Х) та гексагональної (Н) модифікацій оксидів РЗЕ, а також гексагональної А- Ln_2O_3 . Крім того, спостерігається утворення твердих розчинів на основі моноклинної і кубічної модифікації оксидів РЗЕ, що характеризуються обмеженою розчинністю. З пониженням температури спостерігається розширення областей гомогенності твердих розчинів С та В-типу, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів. Зі зменшенням іонного радіусу оксидів РЗЕ спостерігається розширення області гомогенності твердих розчинів А- La_2O_3 .

У **четвертому** розділі представлено дані щодо фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{--}\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) за 1500 та 1100 °С та побудовано відповідні ізотермічні перерізи зазначених діаграм стану.

Встановлено, що зазначені ізотермічні перерізи мають подібну будову, хоча і характеризуються певними відмінностями, пов'язаними з поліморфізмом вихідних компонентів.

Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500°C утворюються фази змішаного складу на основі твердих розчинів: кубічні F- CeO_2 і C- Nd_2O_3 та гексагональна A- La_2O_3 . Зазначений ізотермічний переріз характеризується наявністю трьох двофазних областей (A+F, A+C, F+C) та однієї трифазної області (A+C+F). Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту.

Встановлено, що у системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та C- Ln_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . Найбільш широку область гомогенності при обох температурах має кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F- CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$. Вершини концентраційних трикутників (A+B+F) та (F+C+B) направлені в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$.

Встановлено, що на відміну від систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$, у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°C утворюється упорядкована фаза LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. На основі отриманих даних, а також відомостей, що існують в літературних джерелах, встановлено, що в ізотермічних перерізах діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Lu}$) існує незначна область гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 . Значного розчинення Ce^{4+} в кристалічній ґратці LaLnO_3 не спостерігається.

Встановлено, що зі зменшенням іонного радіусу Ln^{3+} звужуються області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації A- Ln_2O_3 , кубічної C- Ln_2O_3 , кубічної F- CeO_2 .

У п'ятому розділі наведені закономірності будови потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) систем, описано зміну фазового складу та принцип ускладнення будови систем в залежності від порядкового номера Ln^{3+}

Встановлено, що зміна параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту відбувається лінійно при зміні концентрації легуючої домішки Ln^{3+} . За допомогою концентраційних залежностей елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. При переході від церієвої ($\text{Ln} = \text{La--Gd}$) до ітрієвої ($\text{Ln} = \text{Tb--Lu}$) підгрупи оксидів РЗЕ спостерігається зміна кута нахилу концентраційної прямої. Це, напевно, пов'язано із зменшенням середнього іонного радіусу Ln^{3+} при заміщенні Ce^{4+} .

Ключові слова: оксиди церію, лантану, лантановіди, фазові рівноваги, тверді розчини, упорядкована фаза типу перовскиту, діаграми стану, ізотермічні перерізи.

ABSTRACT

Yushkevych S.V. **Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems, where $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$.** Qualifying scientific work on the rights of the manuscript.

The Ph.D dissertation for achieving a scientific degree of Doctor in Philosophy in the specialty 102 – Chemistry (Natural Sciences). Frantsevich Institute for Problems of Materials Science the NAS of Ukraine, Kyiv – 2024.

The dissertation is devoted to the study of phase equilibria in the ternary systems $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, where $\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$, and the construction of isothermal sections of the corresponding systems and the finding of laws of physical and chemical interaction in the systems.

The content of the work is presented in 5 chapters, which present the main results of the dissertation.

In the **introduction**, the relevance is substantiated, the purpose and tasks of the research are formed, the subject, object and methodology of the research are described, the scientific novelty and practical significance of the obtained results of the dissertation work are established.

The **first chapter** provides a literature review. After analyzing data from literary sources, it was established that there is an increase in the scientific community's interest in materials based on cerium dioxide doped with ions of rare earth elements. This is due to the wide range of use of materials based on cerium dioxide doped with Ln_2O_3 . It was established that the information on phase equilibria in double and ternary systems based on cerium dioxide and oxides of rare earth elements is limited.

From literary sources, it was established that the phase equilibria in $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems ($\text{Ln} = \text{La, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb}$) were studied at temperatures

of 1500–600 °C, while the data for binary systems $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) are absent or do not agree with each other.

It was established that there is information in the literature about phase equilibria in the ternary systems $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) and isothermal sections of the state diagrams of the specified systems at temperatures of 1500 and 1250 °C were constructed. Information on the structure of the state diagrams of $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}$) is missing and requires detailed study.

The **second chapter** describes the starting materials, as well as the technological diagram of the process of studying phase equilibria in the CeO_2 (Ln_2O_3)– Ln_2O_3 and $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems. Methods of studying phase equilibria used in the work are presented in detail.

The **third chapter** describes the results of the study of phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems, where $\text{Ln} = \text{Nd}$ (1500 °C), Ho (1500–600 °C) and $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, where $\text{Ln} = \text{Dy}$ (1500–1100 °C), Ho (1500 °C).

Using the methods of electron microscopy and X-ray phase analysis, a study of phase equilibria in double $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) systems was carried out. Fragments of two state diagrams and two complete state diagrams of binary systems are shown. Formation of new phases does not occur in all investigated systems.

It was established that three types of solid solutions are formed in the $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system: based on the hexagonal structure of A- Nd_2O_3 and two cubic structures (F- CeO_2 , C- Nd_2O_3). The boundaries of the region of homogeneity of solid solutions were determined: A- Nd_2O_3 (100–95 mol. % Nd_2O_3 and C- Nd_2O_3 (65–40 mol. % Nd_2O_3), F- CeO_2 (30–0 mol. % CeO_2). As the ionic radius of the lanthanide decreases, the number of phase fields decreases. It was found that in the $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ system in the temperature range of 1500–600 °C, two regions of homogeneity are formed based on cubic structures of the C- Ho_2O_3 and F- CeO_2 type. The limiting solubility of Ho^{3+} in the CeO_2 crystal lattice is 24, 18, and 12

mol. % at temperatures of 1500, 1100, and 600 °C, respectively. The solubility of Ce^{4+} in the $\text{C-Ho}_2\text{O}_3$ crystal lattice is 25, 20, and 15 mol. % at temperatures of 1500, 1100 and 600 °C, respectively.

Using the results containing literature sources and the obtained data, a complete diagram of the state of the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system in the interval 2400–1000 °C was constructed. This system is characterized by the formation of solid solutions based on various crystal modifications of the initial components. It was established that solid solutions based on the monoclinic B-modification of Dy_2O_3 are formed at a temperature ≤ 1800 °C. With a decrease in temperature, a narrowing of all areas of homogeneity formed in the studied system is observed.

With the help of data containing literary sources and the results obtained in the presented work, a complete diagram of the state of the double system $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ was constructed. It was established that continuous series of solid solutions are formed in the studied system based on: high-temperature cubic (X) and hexagonal (H) modifications of REE oxides, as well as hexagonal A- Ln_2O_3 . In addition, the formation of solid solutions based on monoclinic and cubic modification of REE oxides, which are characterized by limited solubility, is observed. As the temperature decreases, there is an expansion of the areas of homogeneity of C- and B-type solid solutions, which is associated with the polymorphism of the initial components. As the ionic radius of REE oxides decreases, the area of homogeneity of A- La_2O_3 solid solutions is expanded.

In the **fourth chapter**, the data on phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$) systems at 1500 and 1100 °C are converted and the corresponding isothermal sections of the indicated state diagrams are constructed.

It was established that the specified isothermal sections have a similar structure, although they are characterized by certain differences associated with the polymorphism of the initial components.

It was established that in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C, regions of homogeneity are formed on the basis of solid solutions: cubic

structures F-CeO_2 , $\text{C-Nd}_2\text{O}_3$ and hexagonal structure $\text{A-La}_2\text{O}_3$. The specified isothermal section is characterized by the presence of three two-phase regions ($\text{A}+\text{F}$, $\text{A}+\text{C}$, $\text{F}+\text{C}$) and one three-phase region ($\text{A}+\text{C}+\text{F}$). Cubic solid solutions with a fluorite-type structure occupy the largest area of the investigated isothermal section.

It was found that in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$ systems, fields of solid solutions are formed on the basis of cubic modifications with a CeO_2 and $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ fluorite-type structure, hexagonal (A) and monoclinic (B) modifications of Ln_2O_3 . The largest region of homogeneity at both temperatures is occupied by a cubic solid solution with a fluorite-type F-CeO_2 structure. The specified region of homogeneity is curved towards the boundary of the double $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$ system. The vertices of the concentration triangles ($\text{A}+\text{B}+\text{F}$) and ($\text{F}+\text{C}+\text{B}$) are directed towards the limit double system $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$.

It was established that, in contrast to the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3(\text{Ho}_2\text{O}_3)$ systems, in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ system, at 1500 and 1100 °C, an ordered LaYbO_3 (R) phase is formed, which crystallizes in a perovskite structure with a rhombic distortion. On the basis of the data obtained in the presented study, as well as the information available in the literature, it was established that in the isothermal sections of the ternary diagrams of the state of the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems ($\text{Ln} = \text{Y, Yb, Tm, Er, Lu}$) there is an insignificant region of homogeneity on based on an ordered phase with a LaLnO_3 perovskite type structure. Significant dissolution of Ce^{4+} in LaLnO_3 crystal lattice is not observed.

It was established that with a decrease in the ionic radius of Ln^{3+} , the area of homogeneity of solid solutions based on the hexagonal modification of $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$, cubic $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$, cubic F-CeO_2 narrows.

In the **fifth chapter**, the regularities of the structure of the ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) systems are given, the change in phase composition and the principle of complexation of the system structure depending on the serial number of Ln^{3+} are described.

It was established that the change in the parameters of the elementary cells of solid solutions with a fluorite-type structure occurs linearly when the concentration of the alloying impurity Ln^{3+} changes. Using the concentration dependences of the elementary cells of cubic solid solutions with a fluorite-type structure, it was established that the parameters of the elementary cells of solid solutions change linearly according to Vegard's law. When passing from the cerium ($\text{Ln} = \text{La}–\text{Gd}$) to the yttrium ($\text{Ln} = \text{Tb}–\text{Lu}$) subgroup of REE oxides, a change in the angle of inclination of the concentration line is observed. This is probably due to a decrease in the average ionic radius of Ln^{3+} upon substitution of Ce^{4+} .

Key words: oxides of cerium, lanthanum, lanthanides, phase equilibria, solid solutions, perovskite-type ordered phase, state diagrams, isothermal sections.

За темою дисертації опубліковано наступні роботи:

1. O. Kornienko, **S. Yushkevych**, O. Bykov, A. Samelyuk, Phase Equilibrium in the Ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ System at 1500 °C / Solid State Phenomena – 2022 – Vol. 331, no. 8 – P. 159–172. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-4000g3> (**Q4**)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

2. O.A. Korniienko, **S.V. Yushkevich**, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula, Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ systems / Journal of the European Ceramic Society – 2022 – Vol. 42, Issue 13 – P. 5820–5830. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045> (**Q1**)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

3. O.A. Korniienko, **S.V. Yushkevich**, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula, Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C / Materialstoday communication – 2023 – Vol 35 – P. 105789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105789> (**Q2**)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

4. **S. V. Yushkevych**, O. A. Korniienko, O. I. Bykov, I. S. Subota, Isothermal section for the ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C / Journal of Chemistry and Technologies – 2023 – Vol. 31, no. 2 – P. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275434> (**Q4**)

Особистий внесок співавторів: Юшкевич С. В. – синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті, Корнієнко О. А. – узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті, Бигов О. І. – дослідження експериментальних зразків

методом рентгенофазового аналізу, Субота І. С. – підготовка зразків для рентгенофазового аналізу.

5. **S. V. Yushkevych**, O. A. Korniienko, O. Olifan, I. S. Subota, L. M. Spasonova, Phase equilibria in the system based on cerium dioxide and lanthanum and ytterbium oxides at a temperature of 1100 °C / Journal of Chemistry and Technologies – 2024 – Vol. 32, no. 1 – P 43–55. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.290443> (Q4)

Особистий внесок співавторів: Юшкевич С. В. – синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті, Корнієнко О. А. – узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті, Оліфан О. І. – дослідження експериментальних зразків методом рентгенофазового аналізу, Субота І. С. – підготовка зразків для рентгенофазового аналізу, Спасьонова Л. М. – проведення розрахунку параметрів елементарних комірок за допомогою програми LATTIC.

Список публікацій, що засвідчують апробацію дисертації на наукових конференціях

6. **С. В. Юшкевич**, О. І. Биков, О. А. Корнієнко, Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--}\text{Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C / V Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 15 квітня 2021, Житомир, Україна, 128–129 с.

7. **S. V. Yushkevych**, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, O. I. Bykov, Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--}\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C / 14th ESerS Conference for Young Scientists in Ceramics, CYSC-2021, October 20-23, 2021, Novi Sad, Serbia. P 141.

8. O. Kornienko, O. Bykov, A. Sameljuk, **S. Yushkevych**, Phase relations and properties in the $\text{CeO}_2\text{--}\text{La}_2\text{O}_3\text{--}\text{Dy}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C / 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021, October 5-7, 2021, Kyiv, Ukraine. P 13.

9. O. Kornienko, **S. Yushkevych**, A. Sameljuk, O. Bykov, L. Spasonova, Formation of solid solutions and advanced ceramic in the ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems / 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, 24-26 November 2021, Rabat, Marocco. P 120.

10. О. А. Корнієнко, О. І. Биков, **С. В. Юшкевич**, Фазові рівноваги в потрійних системах на основі оксидів церію, лантану та лантанойдів при 1500 °С / VII international scientific and practical conference “Modern directions of scientific research development”, December 22-24, 2021, Chicago, USA. 203–208 с.

11. **С. В. Юшкевич**, О. А. Корнієнко, О. І. Биков, Г. К. Барщевська, Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ / I Міжнародна наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”, 20 травня 2022, Дніпро, Україна, 27–28 с.

12. O. Kornienko, **S. Yushkevych**, A. Sameljuk, O. Bykov, M. Zamula, L. Spasonova, Interaction cerium oxide with of lanthanum and ytterbium / VIIIth International Samsonov conference “Materials science of refractory compounds”, 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine. P 19.

13. **С. В. Юшкевич**, О. І. Биков, О. А. Корнієнко, М. В. Замула, А. В. Самелюк, Л. М. Спасьонова, Фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С / VI Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 5 жовтня 2022, Житомир, Україна. С 64–65.

14. **S. Yushkevych**, O. Kornienko, A. Sameljuk, O. Bykov, Phase relations in the systems $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) in air within temperature range 1500–600 °С / 4rd International Congress on Materials & Structural Stability, 8-10 March, 2023, Rabat, Marocco. P 413.

15. **С. В. Юшкевич**, О. А. Корнієнко, О. І. Оліфан, І. С. Суббота, Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С / VII Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 19 квітня 2023, Житомир, Україна, 89–90 с.

16. **S. V. Yushkevych**, O. Kornienko, O. Pavlenko, O. Olifan, A. Sameljuk, I. Subbota, Interaction cerium oxide with lanthanum and neodium at 1500 °C / International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27-29 September, Lviv, Ukraine. P 28–30.

17. **S. Yushkevych**, O. Kornienko, O. Olifan, O. Pavlenko, A. Sameljuk, I. Subbota, Phase equilibria in the binary $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1500 °C / 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023, October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine. P 54.

ЗМІСТ

| | |
|--|----|
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ..... | 18 |
| ВСТУП | 19 |
| РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ..... | 25 |
| 1.1 Властивості оксидів рідкісноземельних елементів | 25 |
| 1.2 Діаграми стану систем $\text{CeO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$)..... | 33 |
| 1.2.1 Система $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ | 33 |
| 1.2.2 Система $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ | 35 |
| 1.2.3 Система $\text{CeO}_2 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ | 37 |
| 1.2.4 Система $\text{CeO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ | 39 |
| 1.2.5 Система $\text{CeO}_2 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ | 40 |
| 1.3 Діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$)..... | 42 |
| 1.3.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ | 42 |
| 1.3.2 Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Dy}_2\text{O}_3$ | 43 |
| 1.3.3 Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ | 44 |
| 1.3.4 Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$ | 46 |
| 1.4. Елементи діаграм стану системи $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) | 47 |
| 1.5 Обґрунтування вибору напрямку дослідження..... | 49 |
| РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У ДОСЛІДЖЕНИХ СИСТЕМАХ | 51 |
| 2.1 Вихідні речовини та приготування зразків | 52 |
| 2.2 Метод рентгенофазового аналізу..... | 54 |
| 2.3 Скануюча електронна мікроскопія | 57 |
| РОЗДІЛ 3 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $\text{CeO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd},$ Ho), $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$)..... | 60 |
| 3.1 Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2 - \text{Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С..... | 60 |
| 3.2 Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2 - \text{Ho}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500– 600 °С | 65 |

| | |
|--|-----|
| 3.3 Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–1100 °С | 71 |
| 3.4 Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500 °С | 80 |
| 3.5 Висновки до розділу | 86 |
| РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) | 88 |
| 4.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С | 88 |
| 4.2 Фазові рівноваги у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100 °С | 96 |
| 4.2.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 °С | 96 |
| 4.2.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С | 108 |
| 4.3 Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500 °С | 116 |
| 4.4 Фазові рівноваги у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100 °С | 128 |
| 4.4.1. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °С | 128 |
| 4.4.2. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С | 140 |
| 4.5 Висновки до розділу | 146 |
| РОЗДІЛ 5 ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ ПОТРІЙНИХ $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) СИСТЕМ | 148 |
| ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ | 153 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ | 155 |
| ДОДАТКИ | 168 |
| Додаток А | 168 |
| Додаток Б | 170 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

РЗЕ – рідкісноземельний(і) елемент(и)

Ln – лантаноїд

A – гексагональна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів

B – моноклінна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів

C – кубічна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів

H – високотемпературна гексагональна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів

X – високотемпературна кубічна модифікація оксидів рідкісноземельних елементів

R – упорядкована фаза LaYbO_3 , яка кристалізується у структурі типу перовскиту з ромбічним спотворенням.

РФА – рентгенофазовий аналіз

SEM – скануюча електронна мікроскопія

<...> – тверді розчини на основі фаз, взяті у фігурні дужки

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день рідкісноземельні елементи (РЗЕ) виявилися ключовими компонентами у створенні стійких енергетичних рішень, забезпеченні екологічної безпеки та економічного прогресу завдяки своїм різноманітним властивостям. Виняткові оптичні, термодинамічні та хімічні властивості РЗЕ зробили їх незамінними в різноманітних технологіях, включаючи магніти для електромобілів, портативні енергетичні пристрої, каталізatori паливних елементів, захист від радіації, дозиметрію та багато інших. Таким чином використання рідкісноземельних елементів (РЗЕ) забезпечує конкурентні переваги для виготовлення портативних енергетичних пристроїв, датчиків випромінювання та радіаційно-екрануючих стекол, а також, покращує продуктивність існуючих фотоелектричних елементів. Оскільки, останнім часом, глобальний попит на РЗЕ стрімко зростає, надзвичайно важливо визначити основні фізико-хімічні властивості матеріалів на їх основі, а також ширше дослідити наслідки застосування РЗЕ для сталої енергетики та ядерних технологій, як у найближчій, так і в довгостроковій перспективі [1–40].

Хімічна стабільність матеріалів на основі РЗЕ дозволяє використовувати їх у різноманітних високоефективних перетворювачах енергії, включаючи твердооксидні паливні елементи (SOFC). Стекла леговані іонами РЗЕ (таких як Dy^{3+} , Eu^{3+} , Sm^{3+} , Nd^{3+} тощо) демонструють покращену ефективність екранування в радіаційних доменах [7–9]. Матеріали на основі діоксиду церію легованого оксидами РЗЕ широко досліджуються науковцями всього світу, оскільки мають багатообіцяюче застосування у фотокаталізі та електрокаталітичному накопиченні та перетворенні енергії та ін. [10–12]. Наноматеріали на основі діоксиду церію характеризуються оксидазоподібною активністю, що використовують при

проведенні знешкодження речовин-забруднювачів [15]. Зокрема, введення в забрудненні розчини діоксиду церію може сприяти швидкому окисненню органічних барвників і малих молекул у слабо-кислому середовищі без потреби введення в систему перекису водню [15]. Ключова захисна роль наночастинок CeO_2 тісно пов'язана з їх здатністю поглинати шкідливе ультрафіолетове випромінювання, без розсіювання корисного видимого світла. Каталізатори на основі діоксиду церію допованого Ln_2O_3 проявляють кращі каталітичні властивості в порівнянні з діоксидом титану [16].

Проміжні фази зі структурою типу перовскиту викликають великий практичний інтерес як у наукової спільноти, так і у фахівців промисловості. Завдяки високій іонній провідності та низькій енергії активації матеріали на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту $\text{LnLn}'\text{O}_3$ розглядаються як електроліти для електрохімічних пристроїв, таких як твердооксидні паливні елементи (SOFC), електролізери, сенсори, мембрани для розділення водню та електрохімічні каталітичні реактори [17–19]. Також матеріали на основі $\text{LnLn}'\text{O}_3$ розглядають як заміну діоксиду кремнію ($\kappa = 3.9$), в якості основного діелектрика затвору зі значення κ вищим за 40 [20].

Зв'язок з науковими програмами, темами, планами. Роботу було виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідких земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України в рамках відомчих тем: «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр. № держреєстрації 0120U100220); «Фазові рівноваги в системах на основі HfO_2 , ZrO_2 та Ln_2O_3 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2023–2025 рр. № держреєстрації 0123U100970).

Мета та завдання дослідження. Метою роботи є побудова ізотермічних перерізів і встановлення закономірностей фізико-хімічної взаємодії в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ в інтервалі температур 1500–600 °С, у всьому інтервалі концентрацій і встановлення основних закономірностей будови діаграм стану зазначених систем.

Для досягнення поставленої мети визначено наступні завдання:

- Вивчити фазові рівноваги у подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ у всьому інтервалі концентрацій та інтервалі температур 600–1500 °С і побудувати відповідні фрагменти діаграм стану.
- Вивчити фазові рівноваги у подвійних системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ у всьому інтервалі концентрацій та інтервалі температур 600–1500 °С і побудувати відповідні діаграми стану.
- Вивчити фазові рівноваги у потрійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ у всьому інтервалі концентрацій, при 1100 і 1500 °С і побудувати відповідні ізотермічні перерізи діаграм стану.
- Визначити закономірності взаємодії фаз у потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ системах.

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

Предмет дослідження. Фазові рівноваги у подвійних $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) і потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$ системах після термообробки при 600, 1100 і 1500 °С.

Методи дослідження. Рентгенофазовий аналіз, скануюча електронна мікроскопія.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше з використанням методів електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу встановлено фазові рівноваги у потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) та подвійних $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) системах. Побудовано фрагменти діаграм стану чотирьох потрійних та чотирьох

подвійних систем. Встановлено загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаніда для систем ряду $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$.

Вивчено фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) в температурному інтервалі 1500–1100 °С, побудовано відповідні фрагменти діаграм стану та концентраційні залежності параметрів кристалічної ґратки.

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

Проведено дослідження фазових рівноваг та побудовано фрагменти діаграм стану чотирьох потрійних систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$.

На основі встановлених закономірностей будови потрійних діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, а також з використанням літературних даних, щодо будови граничних подвійних систем, зроблено прогноз ізотермічних перерізів недосліджених діаграм стану систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) при 1500 °С.

Практичне значення одержаних результатів. Представлені результати дослідження фазових рівноваг у подвійних $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$) і потрійних $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) системах є довідниковими даними та можуть бути корисними для технологів при створенні нових керамічних матеріалів, а саме, теплозахисних покриттів та твердих електролітів для паливних комірок, багатих на кисень фаз для антиоксидантів, селективних каталізаторів та фотокаталізаторів.

Персональний вклад здобувача. У дисертації узагальнено результати досліджень, які було отримано за безпосередньою участю автора. Автором самостійно проведено літературно-патентний пошук за представленою тематикою, самостійно проведено обробку та аналіз

отриманих результатів. Побудовано елементи діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) у вигляді ізотермічних перерізів при різних температурах. Побудовано фразменти подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$). У наукових працях, що ввійшли у дисертацію, автором здійснено постановку загальної проблеми, обрання та обґрунтування методів дослідження, аналіз експериментальних результатів, формулювання висновків та підготовку матеріалів до публікування. Рентгенофазовий аналіз виконано спільно з н.с. Оліфан О.І. (ІПМ НАН України); мікроструктурні дослідження – спільно із м.н.с. Самелюком А.В. (ІПМ НАН України). Постановка задач і обговорення результатів дисертації проводились спільно з науковим керівником д.х.н., старшим дослідником Корнієнко О.А.

Апробація результатів дисертації. Матеріали дисертаційної роботи представлені на 12 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: V, VI, VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи», Житомир (Україна), 2020, 2022, 2023; 14th ECerS Conference for Young Scientists in Ceramics – CYSC-2021, Novi Sad (Serbia), 2021; 7th, 8th International Materials Science Conference HighMatTech, Kyiv (Ukraine), 2021, 2023; 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, Rabat (Morocco), 2021; 2023; Proceedings of VII International Scientific and Practical Conference “Modern directions of scientific research development”, Chicago (USA), 2021; I міжнародна наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”, Дніпро (Україна), 2022; VIIIth International Samsonov Conference “Materials Science of Refractory Compounds” (MSRC-2022), Kyiv (Ukraine), 2022; International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, Lviv (Ukraine), 2023.

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 17 друкованих праць: 5 статей у фахових виданнях, з яких одна стаття у журналі 1-го

квартилю, одна стаття у журналі 2-го квартилю, 3 статті у журналі 4-го квартилю і 12 тез у збірниках конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 5 розділів, висновків, переліку посилань та додатків, містить 67 рисунки та 16 таблиць. Повний обсяг роботи складає 171 сторінки. Перелік посилань містить 125 джерел.

РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Властивості оксидів рідкісноземельних елементів

Рідкісноземельні елементи (РЗЕ) — це група із сімнадцяти хімічних елементів у періодичній таблиці, зокрема п'ятнадцяти лантаноїдів, а також ітрію та скандію згідно з визначенням Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (IUPAC). Скандій та ітрій вважаються РЗЕ, оскільки вони, як правило, зустрічаються в тих же рудних родовищах, що й лантаноїди, і мають подібні хімічні властивості. Усі РЗЕ зустрічаються в природі, але не у формі чистого металу, хоча прометій, найрідкісніший, зустрічається лише в слідових кількостях у природних матеріалах, оскільки він не має довгоживучих або стабільних ізотопів. Розрахункова середня концентрація РЗЕ в земній корі коливається приблизно від 130 мг/г до 240 мг/г, що насправді значно вище, ніж у інших зазвичай використовуваних елементів. В атомах лантаноїдів конфігурація валентних електронів зовнішньої оболонки є однаковою для всіх, тоді як 4f-орбіталі поступово заповнюються зі збільшенням атомного номера. Екранування 4f-орбіталь призводить до надзвичайно схожих фізичних і хімічних властивостей елементів. Іншим пов'язаним наслідком є так зване «лантаноїдне стиснення», при якому іонний радіус поступово зменшується від La^{3+} (1,06 Å) до Lu^{3+} (0,85 Å).[41–44].

Всі РЗЕ утворюють позитивні іони із ступенем окиснення 3^+ . Прагнення електронних оболонок до утворення конфігурації f^0 , f^7 і f^{14} приводить до того, що наряду зі ступенем окиснення 3^+ зустрічається більш високий (Ce^{4+} , Pr^{4+} , Tb^{4+}) і більш низький (Eu^{2+} , Y^{2+} , Sm^{2+}) ступені окиснення. Валентність 4^+ і 2^+ пояснюється переходом додаткових електронів із 4f на 5d підрівень і навпаки (Табл. 1.1).

В залежності від температури та іонного радіуса катіонів R^{3+} відомо п'ять поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів: гесагональна (A),

моноклінна (B), кубічна (C), високотемпературні гексагональна (H) і кубічна (X) (рис 1.1.). Кристалічні структуру всіх поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ в залежності від іонного радіусу Ln^{3+} показано на рис. 1.2–1.6.

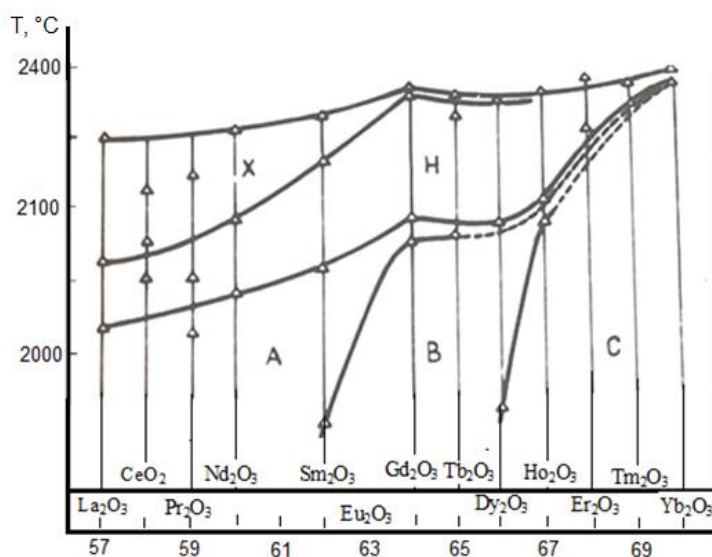


Рисунок 1.1 – Залежність температурних інтервалів стабільності поліморфних модифікацій оксидів РЗЕ від атомного номера [43]

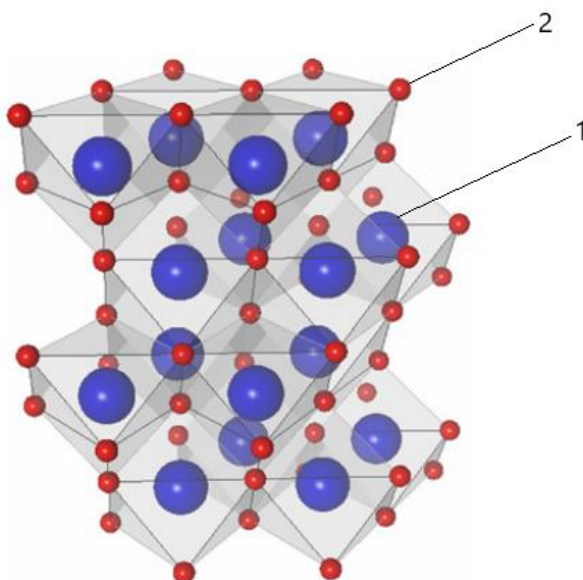


Рисунок 1.2 – Кристалічна структура А-типу Ln_2O_3
(1 – аніони кисню, 2 – катіони Ln^{3+}) [44]

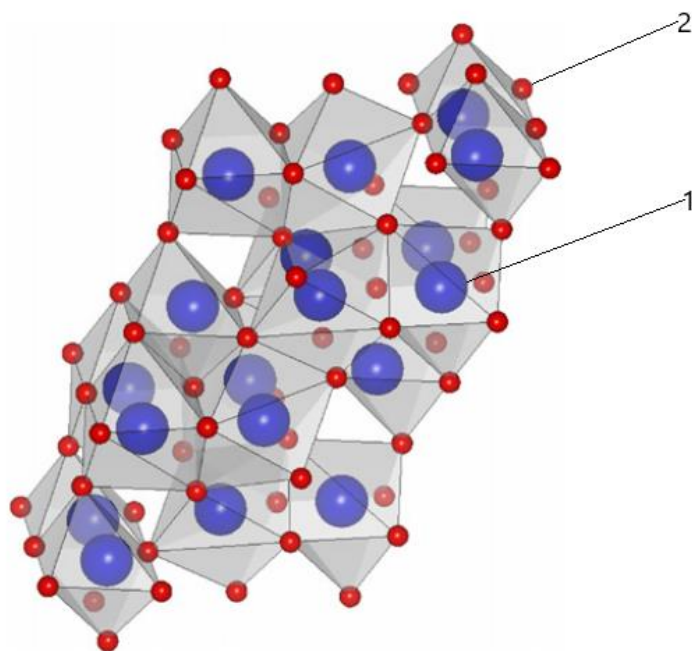


Рисунок 1.3 – Кристалічна структура В-типу Ln_2O_3
(1 – аніони кисню, 2 – катіони Ln^{3+}) [44]

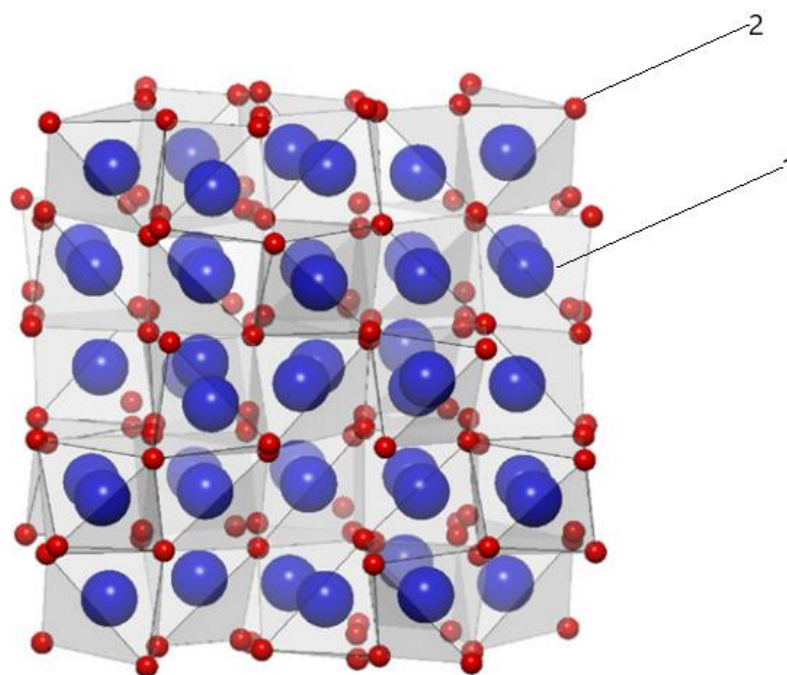


Рисунок 1.4 – Кристалічна структура С-типу Ln_2O_3
(1 – аніони кисню, 2 – катіони Ln^{3+}) [44]

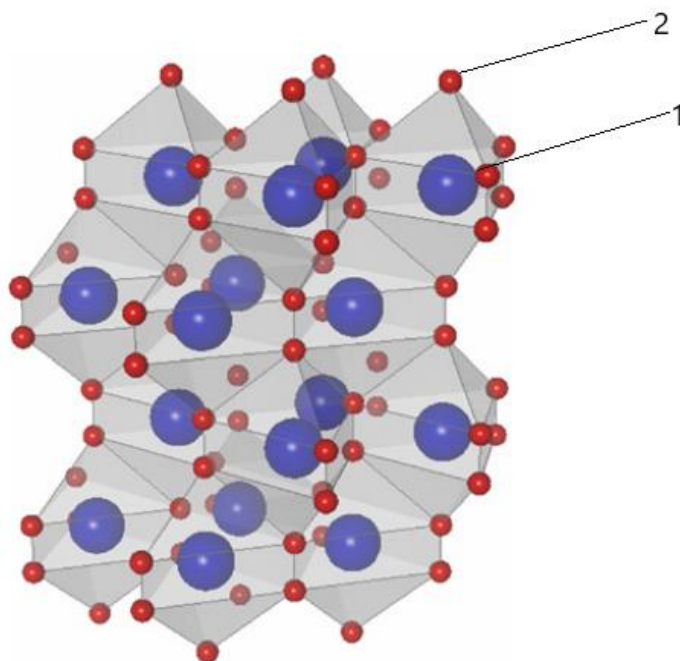


Рисунок 1.5 – Кристалічна структура Н-типу Ln_2O_3
(1 – аніони кисню, 2 – катіони Ln^{3+}) [44]

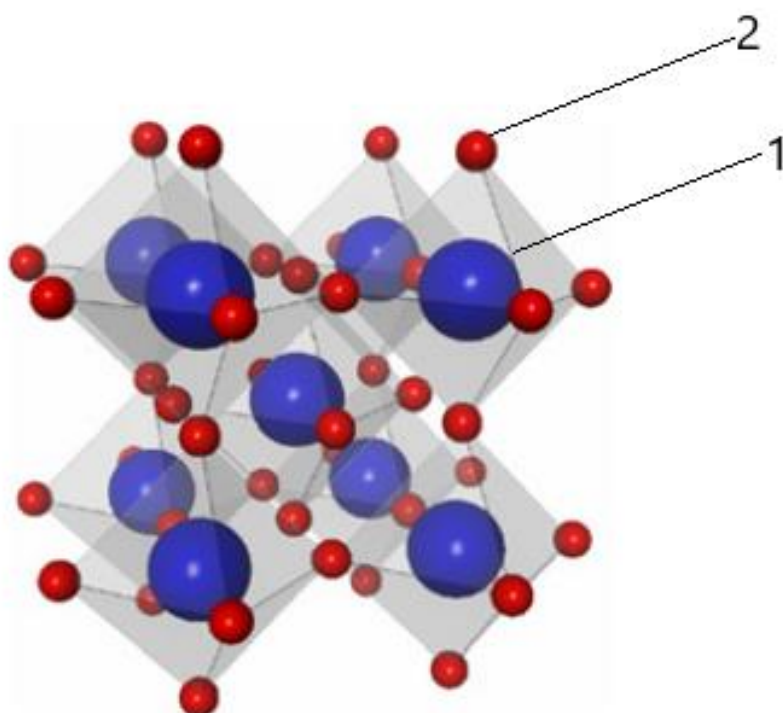


Рисунок 1.6 – Кристалічна структура Х-типу Ln_2O_3
(1 – аніони кисню, 2 – катіони Ln^{3+}) [44]

Таблиця 1.1 – Деякі характеристики лантаноїдів [42]

| РЗЕ | Іонний радіус, Å | Електронегативність | Валентність | Зовнішня електронна конфігурація | | | |
|-----|---------------------|---------------------|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------|--------|
| | | | | Атом | +2 | +3 | +4 |
| La | 1.06 | 1.1 | +3 | $4f^0 5d^1 6s^2$ | — | $4f^0$ | — |
| Ce | 1.03, 0.92 | 1.1 | +3, +4 | $4f^1 5d^1 6s^2$ | — | $4f^1$ | $4f^0$ |
| Pr | 1.01, 0.9 | 1.1 | +3, +4 | $4f^3 6s^2$ | — | $4f^2$ | $4f^1$ |
| Nd | 1.06 | 1.2 | +3 | $4f^4 6s^2$ | — | $4f^3$ | — |
| Pm | 0.98 | 1.2 | +3 | $4f^5 6s^2$ | — | $4f^4$ | — |
| Sm | 1.11, 0.96 | 1.2 | +2, +3 | $4f^6 6s^2$ | $4f^6$ | $4f^5$ | — |
| Eu | 1.12, 0.95 | 1.1 | +2, +3 | $4f^7 6s^2$ | $4f^7$ | $4f^6$ | — |
| Gd | 0.94 | 1.1 | +3 | $4f^7 5d^1 6s^2$ | — | $4f^7$ | — |
| Tb | 0.92, 0.84 | 1.2 | +3, +4 | $4f^9 6s^2$ | — | $4f^8$ | $4f^7$ |
| Dy | 0.91, 0.85 | 1.1 | +3, +4 | $4f^{10} 6s^2$ | — | $4f^9$ | $4f^8$ |
| Ho | 0.89 | 1.2 | +3 | $4f^{11} 6s^2$ | — | $4f^{10}$ | — |
| Er | 0.88 | 1.2 | +3 | $4f^{12} 6s^2$ | — | $4f^{11}$ | — |
| Tm | 0.94, 0.87 | 1.2 | +2, +3 | $4f^{13} 6s^2$ | $4f^{13}$ | $4f^{12}$ | — |
| Yb | 1.13, 0.87 | 1.1 | +2, +3 | $4f^{14} 6s^2$ | $4f^{14}$ | $4f^{13}$ | — |
| Lu | 0.85 | 1.2 | +3 | $4f^{14} 5d^1 6s^2$ | — | $4f^{14}$ | — |

Стабільна кристалічна форма Ln_2O_3 при кімнатній температурі змінюється в залежності від атомного номера лантаноїду. Оксиди лантаноїдів від La_2O_3 до Nd_2O_3 є стабільними у формі гексагональної структури (А); від Sm_2O_3 до Gd_2O_3 стабільні в моноклінній (В) або кубічній структурі (С); від Tb_2O_3 до Lu_2O_3 стабільні лише в кубічній формі (С). Pm_2O_3 стабільний у С-фазі. Тобто три стабільні поліморфні модифікації Ln_2O_3 – С, В і А існують за кімнатної температури в залежності від Ln^{3+} . Зазначені поліморфні модифікації, стабільні при кімнатній температурі,

перетворюються на високотемпературну гексагональну модифікацію (H) і високотемпературну кубічну (X) приблизно при 2400 К (2127 °С) (Табл. 1.2) [45]

Таблиця 1.2 – Термодинамічні характеристики фаз Ln_2O_3 [45]

| Оксид | $\Delta H_{298,C}$ | $S_{298,C}$ | $\Delta H_{298,B}$ | $S_{298,B}$ | $\Delta H_{298,A}$ | $S_{298,A}$ |
|-------------------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|
| La_2O_3 | - 1782.71 | 121.83 | - 1786.93 | 127.19 | - 1791.78 | 127.24 |
| CeO_2 | - 1804.58 | 143.67 | - 1806.48 | 148.82 | - 1809.85 | 148.87 |
| Pr_2O_3 | - 1807.62 | 148.80 | - 1807.72 | 153.78 | - 1809.66 | 153.83 |
| Nd_2O_3 | - 1809.64 | 153.89 | - 1808.26 | 158.73 | - 1808.81 | 158.78 |
| Pm_2O_3 | - 1824.22 | 152.37 | - 1819.61 | 157.11 | - 1818.78 | 157.52 |
| Sm_2O_3 | - 1827.19 | 145.95 | - 1822.60 | 150.38 | - 1820.12 | 151.52 |
| Eu_2O_3 | - 1657.95 | 138.95 | - 1653.45 | 144.25 | - 1650.05 | 145.72 |
| Gd_2O_3 | - 1830.93 | 150.62 | - 1825.19 | 155.50 | - 1819.92 | 157.71 |
| Tb_2O_3 | - 1865.23 | 157.57 | - 1857.83 | 161.63 | - 1851.96 | 164.03 |
| Dy_2O_3 | - 1863.22 | 149.48 | - 1854.15 | 153.53 | - 1845.61 | 156.97 |
| Ho_2O_3 | - 1884.11 | 158.14 | - 1873.98 | 162.25 | - 1865.50 | 165.53 |
| Er_2O_3 | - 1904.21 | 153.50 | - 1894.15 | 157.37 | - 1882.12 | 161.97 |
| Tm_2O_3 | - 1888.66 | 140.06 | - 1877.62 | 143.85 | - 1863.40 | 149.18 |
| Yb_2O_3 | - 1814.52 | 133.77 | - 1802.41 | 137.56 | - 1786.76 | 143.42 |
| Lu_2O_3 | - 1878.20 | 109.91 | - 1865.87 | 113.63 | - 1848.42 | 119.97 |

В ідеалі поліморфний перехід Ln_2O_3 відбувається в наступній послідовності $C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow X \rightarrow L$ від кімнатної температури до високої температури (~ 2200 °С). Однак, зі зменшенням іонного радіусу Ln^{3+} спостерігаються зміна послідовності поліморфних перетворень (іонний радіус рідкісноземельного катіона зменшується зі збільшенням атомного номера лантанодів). Фазовий перехід для оксидів від лантану до неодиму

відбувається за послідовністю $A \rightarrow H \rightarrow X \rightarrow L$. В той час, як для оксидів Ln_2O_3 ($Ln = Pm$ до Gd) спостерігається наступна послідовність поліморфних переходів $C \rightarrow B \rightarrow A \rightarrow H \rightarrow X \rightarrow L$; Tb_2O_3 і Dy_2O_3 зазвичай перетворюються наступни чином, $C \rightarrow B \rightarrow H \rightarrow X \rightarrow L$; для оксидів Ho_2O_3 і Y_2O_3 характерна зміна поліморфних модифікації $C \rightarrow B \rightarrow H \rightarrow L$; Er_2O_3 та Yb_2O_3 перетворюється в порядку $C \rightarrow H \rightarrow L$; оксиди Lu_2O_3 і Sc_2O_3 зберігають С-структури до температури плавлення. (Табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Температури поліморфних перетворень оксидів РЗЕ в °С [44]

| Оксид | Фазові перетворення | | | | | |
|-----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | $C \leftrightarrow B$ | $B \leftrightarrow A$ | $A \leftrightarrow H$ | $B \leftrightarrow H$ | $C \leftrightarrow H$ | $H \leftrightarrow X$ |
| La_2O_3 | — | — | 2040 | — | — | 2110 |
| CeO_2 | — | — | 2120 | — | — | 2170 |
| Pr_2O_3 | — | — | 1950 | — | — | 2150 |
| Nd_2O_3 | — | — | 2100 | — | — | 2200 |
| Sm_2O_3 | 850 | 1900 | 2100 | — | — | 2250 |
| Eu_2O_3 | 1075 | 2140 | — | — | — | 2270 |
| Gd_2O_3 | 120 | 2200 | — | — | — | 2360 |
| Tb_2O_3 | 1550 | — | — | 2160 | — | 2340 |
| Dy_2O_3 | 1950 | — | — | 2200 | — | 2377 |
| Ho_2O_3 | 2180 | — | — | 22240 | — | — |
| Er_2O_3 | — | — | — | — | 2280 | — |
| Tm_2O_3 | — | — | — | — | 2350 | — |
| Yb_2O_3 | — | — | — | — | 2380 | — |
| Y_2O_3 | — | — | — | — | 2310 | — |
| Pm_2O_3 | — | 1740 | — | — | 2135 | 2225 |

Відомо, що оксиди лантанодів схильні до утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовкиту. Вперше зазначена фаза була відкрита у 1839 році Густавом Роуз (CaTiO₃) та названа в честь мінералога Лева Перовського – перовскитом [49]. В подальшому ця назва стала використовуватись для опису класу органічних і неорганічних матеріалів, які мають подібні кристалічні структури на основі ABX₃, тепер відомі як структура типу перовскиту [50]. Ідеальні перовскити ABO₃ мають кубічну структуру з просторовою групою *Pm3m-O_h*. Структура перовскиту може бути сформована, лише якщо різниця іонних радіусів складових елементів є достатньо великою, щоб фактор толерантності Гольдшмідта (1.1) був близьким до одиниці [47]:

$$t = (r_A + r_O) / \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (1.1)$$

де r_A , r_B і r_O представляють радіус катіона А, катіона В і кисню відповідно [47]. Кубічна структура перовскиту існує лише при значеннях t (0.9–1.0), тоді як спотворені структури (тетрагональні, ромбічні або ромбоедричні) утворюються, якщо значення t нижче 0,9 [48].

Кристалічна ґратка упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaYbO₃ представлена на рис.1.7.

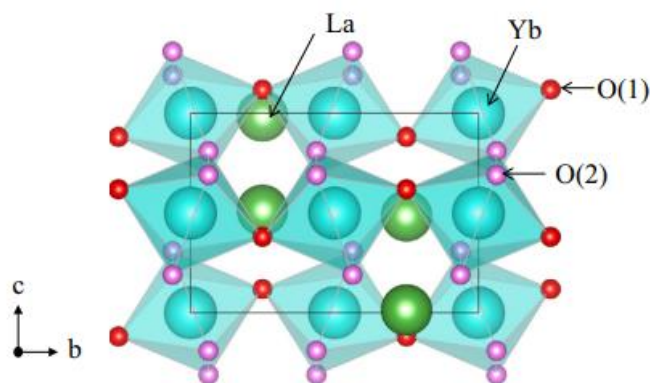


Рисунок 1.7 – Кристалічна ґратка упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaYbO₃ [46]

Складні оксиди на основі LaYbO_3 та LaYO_3 мають більший внесок протонної провідності, ніж оксиди на основі LaScO_3 через розмір В-катіонів та особливості структури [17]. В роботі [46] досліджено плівки потрійного рідкісного оксиду діелектрика LaYbO_3 , а саме оптичні властивості пропускання, температура кристалізації та стабільність міжфазної поверхні та діелектрична проникність. Було виявлено, що ширина забороненої зони плівок, що були осаджені на кремнієві та кварцові підкладки та відпалені при низькій температурі 400 °С, була в діапазоні 5,75–5,95 eВ.

1.2 Діаграми стану систем $\text{CeO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Dy, Ho, Yb}$)

В основі прогнозування нових та вдосконалення вже існуючих матеріалів лежить фундаментальна інформація про вихідні компоненти, їх взаємодію при різних умовах. Системи, утворені двома чи більше компонентами, можуть мати суперечливі дані, що потребують додаткового дослідження. Методи фізико-хімічного аналізу дозволяють прискорити дослідження багатокомпонентних систем, однак не можуть заповнити всі прогалини в існуючих даних. В деяких випадках інформація про подвійні системи обмежена лише переліком фаз, що існують в даних системах.

1.2.1 Система $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$

Діаграма стану системи $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ є першою системою ряду $\text{CeO}_2 - \text{Ln}_2\text{O}_3$. Дослідження вказаної системи проводили різні групи дослідників, отримані ними дані описано в роботах [51–61]. Слід зазначити, що високомпературна частина діаграми стану подвійної системи $\text{CeO}_2 - \text{La}_2\text{O}_3$ була досліджена з використанням термодинамічних даних та методу CALPHAD. Графічна інтерпретація зазначеної системи представлена в роботах [31–33, 39] (рис. 1.8).

В роботі [53] наведено діаграму стану зазначеної системи побудовану експериментально. В зазначеній роботі діаграма стану системи досліджена лише в області до 1500 °С, що пов'язано з переходом від Ce^{4+} до Ce^{3+} . Дані щодо будови зазначеної системи отримані за допомогою термодинамічних даних [51, 54, 56] не узгоджуються між собою, як в області температур плавлення так і в області твердофазної взаємодії. В той же час, дані отримані в роботі [53] узгоджуються з даними наведеними [59, 61]. Враховуючи вище сказане для даного дослідження ми використовували саме результати наведені в роботі [53].

Отже, система $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ характеризується утворенням двох типів твердих розчинів: кубічного F- CeO_2 та гексагонального A- La_2O_3 в температурному інтервалі (1500-1100 °С). Гранична розчинність La_2O_3 у F-модифікації становить близько 49 мол.% в температурному інтервалі 1500-1100 °С [53].

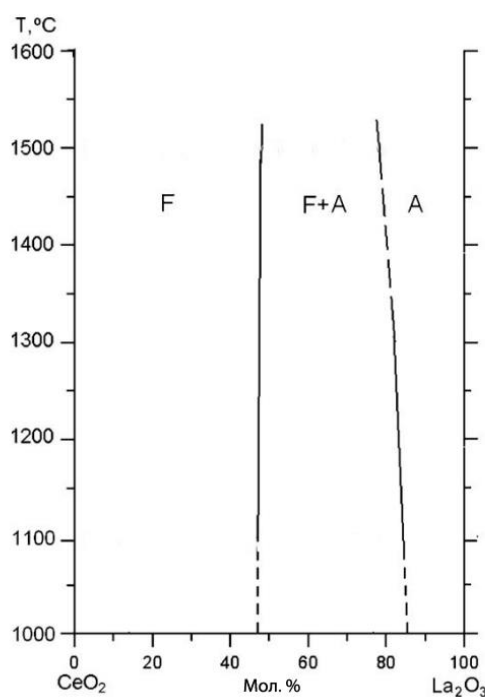


Рисунок 1.8 – Діаграма стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ [53]

За даними авторів [53] при зниженні температури від 1500 до 1100 °C відбувається зменшення розчинності CeO_2 у гексагональній фазі $\text{A-La}_2\text{O}_3$ від 25 до 15 мол.%. Крім того автори цієї ж праці стверджують, що зразки, що містять значну кількість La_2O_3 в атмосфері повітря швидко гідратують та спостерігається утворення $\text{La}(\text{OH})_3$.

1.2.2 Система $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$

З аналізу літературних джерел встановлено, що фазові рівноваги в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ досліджувались декількома авторськими колективами [62-70]. Дослідження зазначеної системи проводилися за температур 700 °C [62], 1000 °C [64], 1450 °C [66-69] та 1600 °C [70]. Результати представлені у вказаних дослідженнях мають суперечливий характер.

В роботі [62] автори досліджували фазову взаємодію в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 700 °C. В зазначеній роботі було досліджено наступні склади – $\text{Nd}_x\text{Ce}_{1-x}\text{O}_{2-\delta}$ ($0.05 \leq x \leq 0.55$). Графічної інтерпретації діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ не наведено. В той же час в роботі [62] наведено ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{NdO}_{1.5}\text{--SmO}_{1.5}\text{--CeO}_2$. З представленого ізотермічного перерізу слідує, що в концентраційному інтервалі від 0 до 40.5 мол.% $\text{NdO}_{1.5}$ утворюється кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту. В концентраційному інтервалі 40.5 мол. % до 67 мол. % $\text{NdO}_{1.5}$ утворюється область гомогенності на основі кубчного твердого розчину С-типу та від 67 до 100 мол. % $\text{NdO}_{1.5}$ встановлено область існування двофазної області (A+C). Слід зазначити, що наявність гетерогенної області (F+C) та концентраційний інтервал існування твердого розчину на основі гексагональної модифікації Nd_2O_3 не встановлено.

Автори роботи [64] проводили дослідження зазначеної системи за температури 1000 °С. Встановлено, що розчинність оксиду церію в оксиді неодиму становить ~ 10 мол. %. Гетерогенна область (А+С) знаходиться в концентраційному інтервалі 90–73 мол. % Nd_2O_3 . В той же час наявність двофазної області (F+C) не встановлено. Кубічні тверді розчині на основі F- CeO_2 та C- Nd_2O_3 знаходяться в концентраційному інтервалі 0–40 мол. % Nd_2O_3 та 40–60 мол. % Nd_2O_3 , відповідно.

Дослідження при більш високій температурі, а саме при 1450°С проводили різні групи авторів [66–69], отримані результати у вказаних дослідженнях не узгоджуються між собою. Авторами роботи [66] встановлено, що область гомогенності кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту простягається до 40 мол. % $\text{NdO}_{1.5}$, область гомогенності кубічних твердих розчинів розташована в концентраційному інтервалі 45–75 мол. % $\text{NdO}_{1.5}$. Межі існування гексагонального твердого розчину А- $\text{NdO}_{1.5}$ не встановлено, крім того не визначено межі двофазної області (F+C).

В той же час автори праці [69] повідомили, що межа області гомогенності кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту знаходиться поблизу складів 50–52,5 мол.% $\text{NdO}_{1.5}$ за температури 1400 °С. В той же час, концентраційний інтервал існування кубічних твердих розчинів С-типу узгоджується в роботах [68] та [69]. Існування двофазної області (F+C) не встановлено.

Автори дослідження [70] стверджують, що за температури 1600 °С розчинність іонів Nd_2O_3 в кубічній структурі типу флюориту становить 40 мол. %.

Отже, дані, що представлені в літературних джерелах, щодо фазових рівноваг в подвійній системі CeO_2 – Nd_2O_3 вивчені не в повному обсязі та потребують подальших досліджень.

1.2.3 Система $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$

Діаграма стану системи на основі оксидів церію та диспрозію досліджена декількома групами авторів [71–74]. На нашу думку, найбільш достовірні результати щодо фазових рівноваг в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ наведено в роботі [73]. Авторами вказаної праці дослідження зазначеної вище системи проведено в температурному інтервалі 1500–600 °C (рис. 1.9) та встановлено, що у системі утворюються фази які характеризуються кубічною структурою, а саме F- CeO_2 та C- Dy_2O_3 . Зі зниженням температури від 1500 до 600 °C спостерігається звуження областей гомогенності, що утворюються в даній системі, що призводить до збільшення гетерогенної області (F+C). Автори роботи [73] стверджують, що розчинність іонів Dy_2O_3 в кристалічній ґратці діоксиду церію становить 22, 20 та 14 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °C, відповідно. Розрахувавши параметри елементарних комірок для кубічних твердих розчинів типу флюориту автори роботи [73] отримали наступні значення: $a = 0,5409$ нм для чистого CeO_2 , а також $a = 0,5394$ нм (1500 °C, 20 мол.% Dy_2O_3), $a = 0,5396$ нм (1100 °C, 15 мол.% Dy_2O_3), $a = 0,5397$ нм (600 °C, 15 мол.% Dy_2O_3). Слід зазначити, що вказані параметри відповідають граничним складам твердого розчину F- CeO_2 при різних температурах. Оскільки, експериментальне вивчення фазових рівноваг в системі $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ має температурні обмеження (не вище 1500÷1700 °C), що пов'язані зі зміною валентності церію від 4+ до 3+, автори роботи [85] спираючись на відомі літературні дані систем ряду $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ побудували гіпотетичну діаграму стану системи $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур від 2400 до 1300 °C (рис 1.10). Автори зазначеної роботи [74] стверджують, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$, нижче солідусу, утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі F- CeO_2 . В процесі пониження температури спостерігаються фазові перетворення, що відбуваються за евктикоїдним механізмом $\text{H} \rightleftharpoons \text{A}$, $\text{A} \rightleftharpoons \text{B}$, $\text{B} \rightleftharpoons \text{C}$. Слід зазначити,

що автори роботи [74] акцентували увагу на тому, що отримати експериментальні результати та побудувати діаграму стану системи CeO_2 – Dy_2O_3 у вказаному температурному інтервалі (2400–1300 °C) можливо лише з застосуванням високих тисків кисню, в результаті чого буде пригнічуватись дисоціація CeO_2 до Ce_2O_3 .

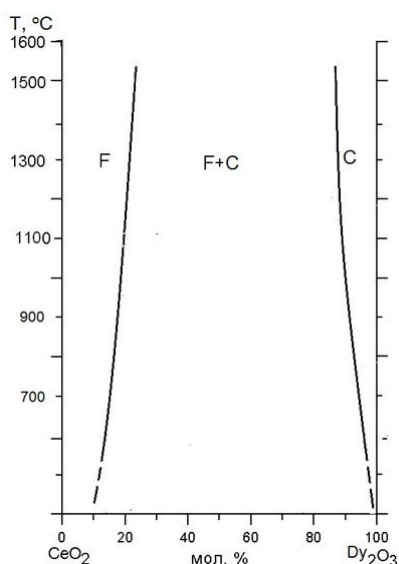


Рисунок 1.9 – Фазові рівноваги в ситемі CeO_2 – Dy_2O_3 в інтервалі температур 1500–600°C[73]

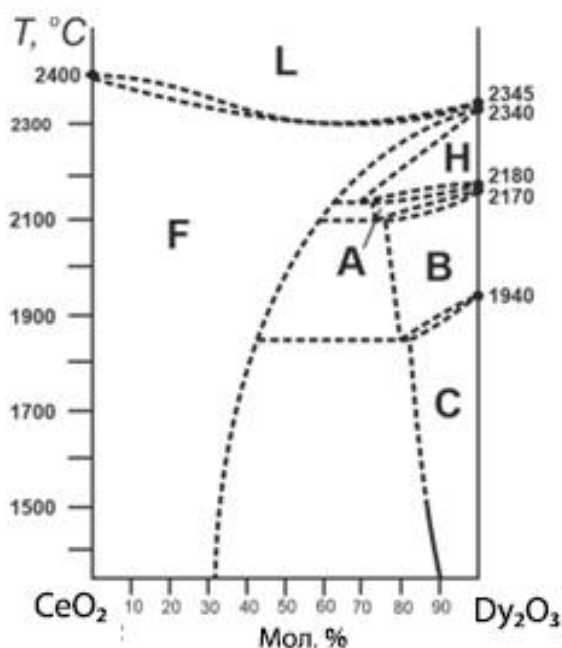


Рисунок 1.10 – Гіпотетична діаграма стану системи CeO_2 – Dy_2O_3 [74]

1.2.4 Система $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$

Проаналізувавши літературні джерела встановлено, що відомості про фазові рівноваги в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ обмежені [74, 75]. В роботі [75] наведено результати щодо фазової взаємодії в системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ за температури 1400 °С. Зазначене дослідження було проведено з використання рентгенофазового аналізу та раманівської спектроскопії. За отриманими даними було встановлено, що двофазна область (F+C) існує в концентраційному інтервалі від 40 до 70 мол. $\text{HoO}_{1.5}$. Автори зазначають, що встановити чітких меж фаз всіх областей не вдалося.

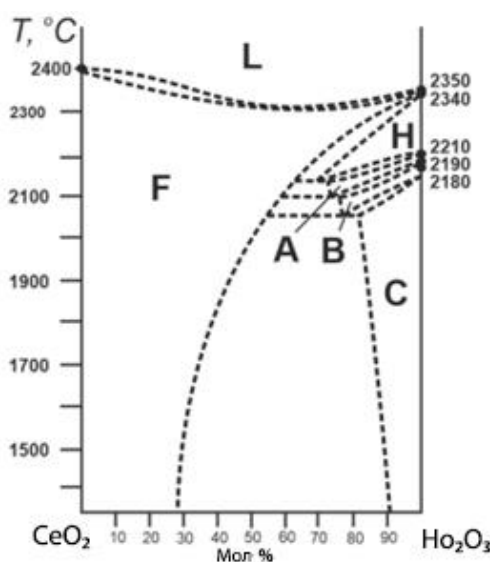


Рисунок 1.11 – Гіпотетична діаграма стану системи $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ [74]

В роботі [74] було побудовано гіпотетичну діаграму стану подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 2400–1300 °С (рис 1. 11). За цими даними, безпосередньо з розплаву утворюється неперервний ряд твердих розчинів F- CeO_2 , який існує між 2350 і 2340 °С. При нижчих температурах в рівновагах беруть участь фази H, A, B та C, утворюючи відповідні двофазні області. Зазначені тверді розчини розділені між собою

гетерогенним областями (F+C), (F+H), (F+A), (F+B), (C+B), (B+A). Враховуючи те, що автори зазначеної роботи наголошують, що до отриманих результатів слідє відноситись критично, оскільки вони не підтверджені експериментальними даними і даними термодинамічних розрахунків, слідє, що зазначена система потребує подальшого дослідження та уточнення меж існування утворених твердих розчинів.

1.2.5 Система $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$

Фазові рівноваги в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ досліджено декількома групами науковців [74, 76–78]. В роботі [78] наведено дослідження фазових рівноваг системи $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–600 °C. Ми вважаємо ці данні найбільш достовірними. Діаграму стану зазначеної системи представлено на рис 1.12 [78]. Зі зниженням температури розчинність Yb_2O_3 у F- CeO_2 зменшується від 26 мол. % при 1500°C до 13 мол. % при 600 °C. Розчинність іонів Ce^{4+} в в кристалічній ґратці С-типу також зменшується від 12 до 2.5 мол. % CeO_2 зі зниженням температури від 1500 до 600 °C, відповідно.

В роботі [74] побудовано гіпотетичну діаграму стану системи $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1300–2400 °C (рис 1.13). З наведених даних слідє, що вище 2350 °C в зазначеній системі утворюються вузькі області гомогенності на основі моноклінної (B) та гексагональних (H) та (A) модифікації оксидів РЗЕ. Вказані області розділені відповідними двофазними полями. За температур < 2350 °C в системі $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ утворюються дві фази на основі кубічних твердих розчинів F- CeO_2 та С- Yb_2O_3 , що розділені широкою двофазною областю. Слід зазначити, що для побудови гіпотетичної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ автори роботи [74] опирались на експериментальні дані отримані в роботі [78]. Це в свою

чергу, підтверджує нашу думку щодо найбільш достовірних результатів про фазові рівноваги в зазначеній системі, отриманих саме авторами роботи [78].

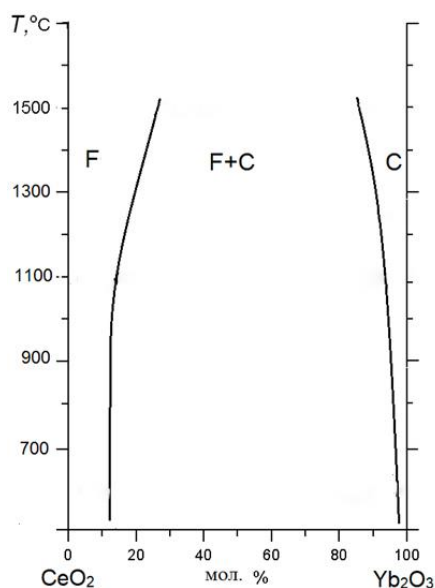


Рисунок 1.12 – Фазові рівноваги в системі CeO_2 – Yb_2O_3 в інтервалі температур 1500-600 $^\circ\text{C}$ [78]

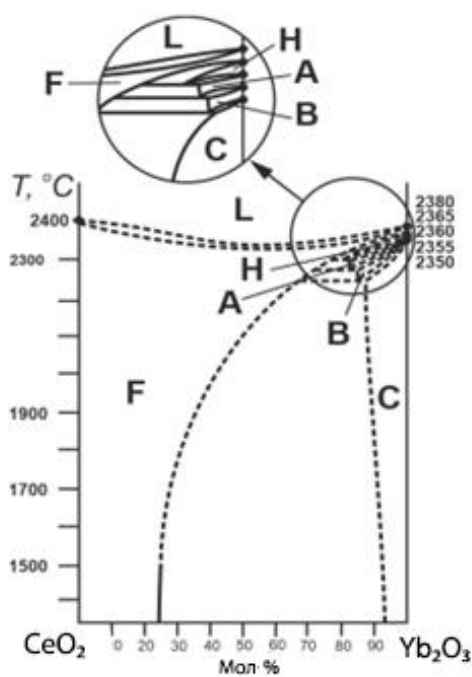


Рисунок 1.13 – Гіпотетична діаграма стану системи CeO_2 – Yb_2O_3 [74]

1.3 Діаграми стану систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$)

1.3.1 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$

Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ досліджені за допомогою рентгенівського та термічного аналізів, а також термодинамічних розрахунків [44, 79–81]. Встановлено, що у системі утворюються три типи безперервних твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної Х-модифікації зі структурою типу Tl_2O_3 та двох гексагональних А- та Н-модифікацій оксидів РЗЕ (рис 1.14).

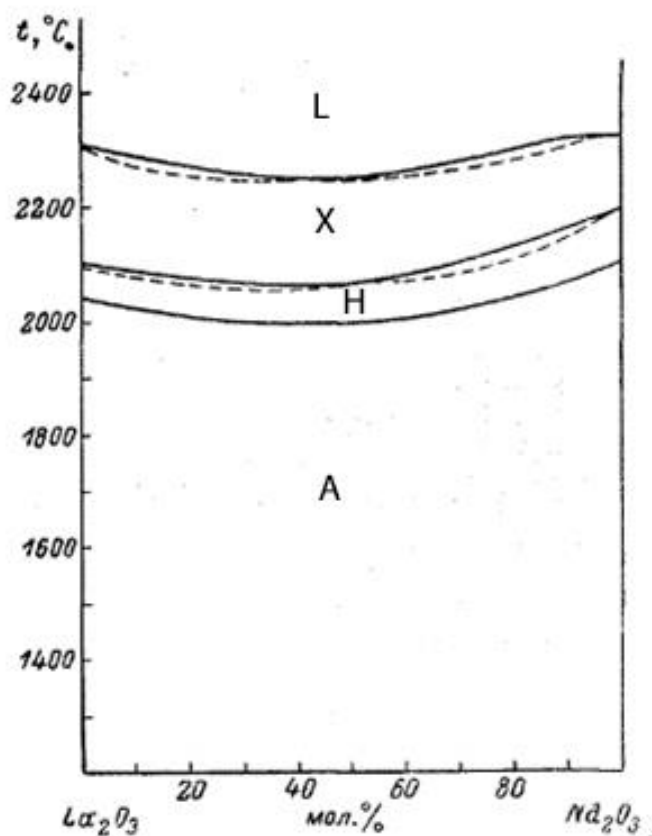


Рисунок 1.14 – Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ [80]

Перехід $A \rightleftharpoons H$ у системі $La_2O_3-Nd_2O_3$ зафіксований за допомогою термічного аналізу (спостерігається екзотермічний ефект на кривих охолодження) [91-92]. Ліквідус системи $La_2O_3-Nd_2O_3$ характеризується наявністю мінімуму поблизу складу 60 мол. % La_2O_3 [81]. Слід зазначити, що результати отримані різними авторами узгоджуються між собою.

1.3.2 Система $La_2O_3 - Dy_2O_3$

Фазові рівноваги в системі $La_2O_3-Dy_2O_3$ досліджені лише при високих температурах [44, 80, 81]. В довіднику [80] зазначено утворення неперервних рядів твердих розчинів на основі високотемпературної кубічної (X) та гексагональної (H) модифікації оксидів РЗЕ, а також фаз на основі гексагональної (A), моноклінної (B) та низькотемпературної кубічної (C) модифікацій Dy_2O_3 з обмеженими областями гомогенності. Фазовий перехід $A \rightleftharpoons H$ зафіксований тільки для складів з великим вмістом La_2O_3 за допомогою термічного аналізу (наявність екзотермічного ефекту на кривих охолодження), тому повної межі між фазами A та H на діаграмі не показано [80, 81]. Крива ліквідуса твердих розчинів має мінімум поблизу складу 60 мол.% La_2O_3 (рис 1.15).

В більш пізніх роботах було досліджено фазові рівноваги в зазначеній подвійній системі з використанням термодинамічних розрахунків [44, 81]. Незважаючи на те, що автори робіт [44] та [81] опирались на експериментальні дані [80] отримані ними результати не узгоджуються між собою. До відмінностей необхідно віднести неузгодженість температур фазових переходів, а також концентраційні межі існування фаз. Наприклад, за даними [44] евтектоїдне перетворення $B \rightleftharpoons A+C$ відбувається за температури ~ 1070 °C при 62 мол. % Dy_2O_3 , в той же час, за результатами [81] зазначене перетворення відбувається при ~ 1327 °C і 77 мол. % Dy_2O_3 .

Отже, порівнюючи дані про фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$, за даними різних авторів, можна зробити висновок, що результати досліджень не узгоджуються між собою та потребують подальших досліджень.

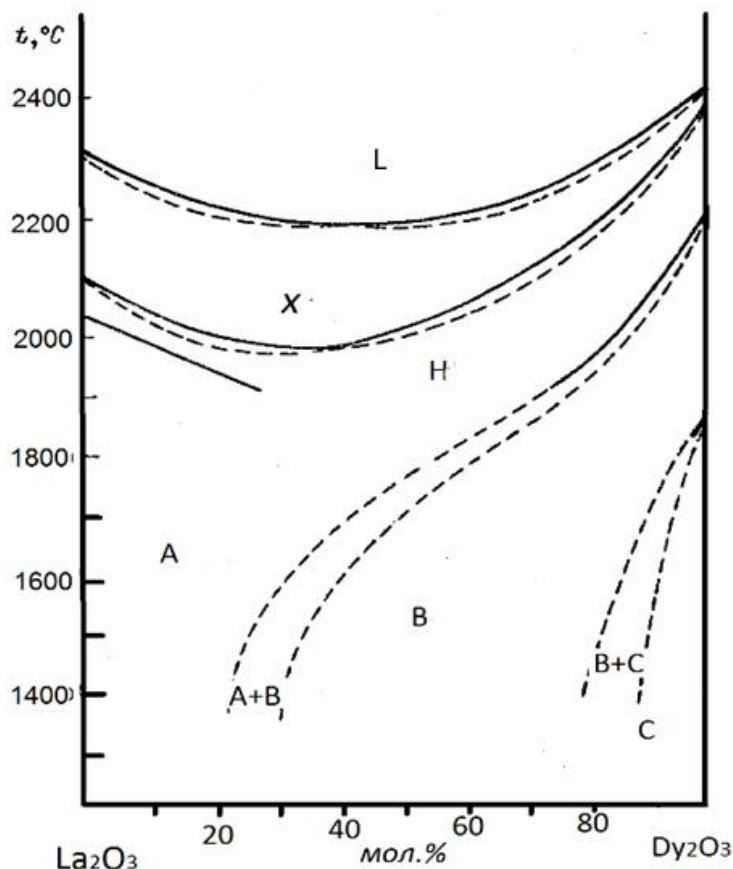


Рисунок 1.15 – Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ [80]

1.3.3 Система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$

Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ досліджено різними групами авторів, отримані результати наведено в [44, 80–84]. Встановлено утворення наступних типів твердих розчинів: високотемпературного кубічного (X), гексагональних (A та H) та обмежених областей гомогенності на основі моноклінної (B) та низькотемпературної кубічної (C) модифікацій Ho_2O_3 [44, 80–84]. Фазовий перехід $A \rightleftharpoons H$ зафіксований тільки для складів з великим вмістом La_2O_3 за допомогою термічного аналізу (наявність

екзотермічного ефекту на кривих охолодження), тому повної межі між фазами А та Н на діаграмі не проведено [81]. Крива ліквідуса характеризується мінімумом поблизу складу 60 мол.% La_2O_3 (рис 1.16).

В роботі [82] система вивчена рентгенівським методом у інтервалі температур 1250-1550°C. У дослідженому інтервалі температур фазові переходи в основному подібні до результатів у роботі [83], але нижче температури 1300°C виявлено впорядковану фазу типу перовскиту (LaHoO_3). Про існування фази перовскиту повідомлено також в [84]. В роботі [44] наведено діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ на основі термодинамічних розрахунків. В системі існують двофазні поля ($A + C$), ($B + C$) і ($H + B$). Порівнюючи дані по діаграмам стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в роботах [44], [80] та [81] можна зробити висновок, що результати досліджень не узгоджуються між собою.

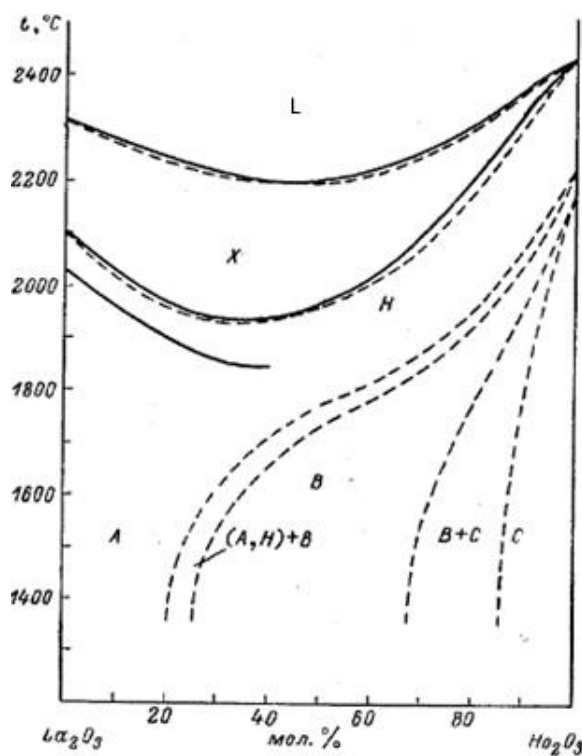


Рисунок 1.16 – Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ [80]

1.3.4 Система $\text{La}_2\text{O}_3 - \text{Yb}_2\text{O}_3$

Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ досліджено в багатьох роботах і широкому інтервалі температур [82, 84–88], однак дані мають суперечливий характер. В роботі [85], на підставі рентгенівського дослідження зразків в інтервалі температур 1650–2000°C виявлено сполуку LaYbO_3 з областю гомогенності при 1650°C від 38 до 55 мол.% Yb_2O_3 . Згідно [86], сполука має дві поліморфні модифікації: ромбічну та гексагональну; температура переходу між ними 1850°C. У пізніших роботах [84, 87] поліморфізм цієї сполуки не підтверджений.

За даними [87], область гомогенності сполуки LaYbO_3 при 1400°C становить 47-62 мол.%, а при 1800°C – від 45 до 63 мол.% Yb_2O_3 . Відпалом при 1400°C складів із вмістом 20-30 мол.% Yb_2O_3 отримана фаза моноклінної структури типу $\text{B-Ln}_2\text{O}_3$

На нашу думку найбільш достовірні дані представлено в роботі [88]. Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ досліджено при температурах 1600, 1500 та 1100 °C (рис 1.17). Встановлено, що розчинність La_2O_3 в С-модифікації Yb_2O_3 становить ~2 мол. % при 1100, 1500 і 1600 °C. Параметр елементарної комірки збільшується від $a = 1,0432$ нм для чистого Yb_2O_3 до $a = 1,0446$ нм (1100 °C), $a = 1,0453$ нм (1500 °C), $a = 1,0441$ нм (1600 °C) для граничного складу твердого розчину.

Розчинність Yb_2O_3 в гексагональній А-модифікації La_2O_3 становить 4 мол. % при 1100 °C та ~9 мол. % при 1500 і 1600 °C. Згідно з даними РФА, в зразках що містять від 100 до 55 мол. % La_2O_3 замість А- La_2O_3 спостерігали гексагональний А- $\text{La}(\text{OH})_3$. Встановлено, що впорядкована фаза LaYbO_3 існує в інтервалі концентрацій 48–56 мол. % Yb_2O_3 при 1100 і 1500 °C та 48–54 мол. % при 1600 °C.

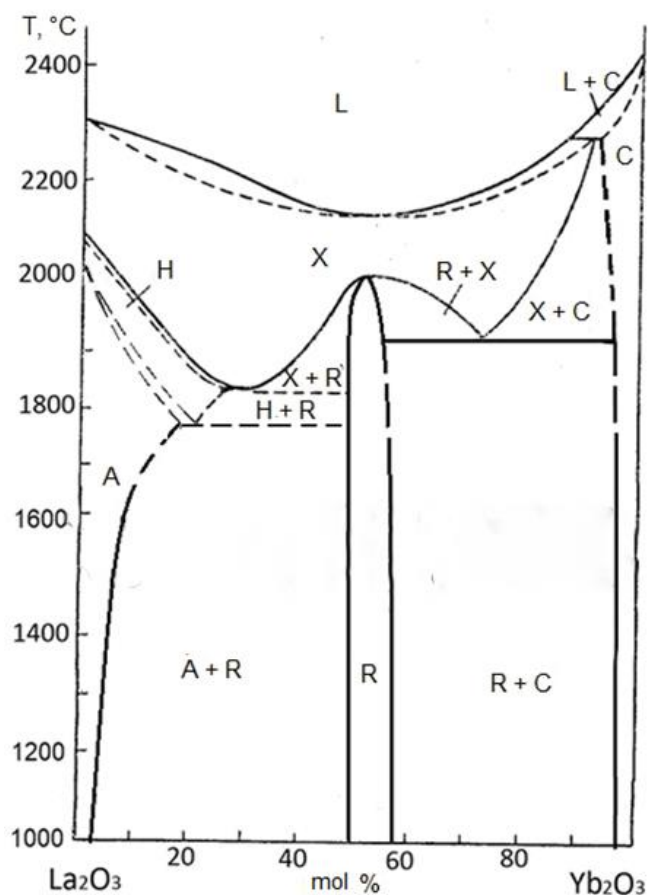


Рисунок 1.17 – Діаграми стану системи La_2O_3 - Yb_2O_3 [88]

1.4 Елементи діаграм стану системи CeO_2 - La_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$)

Як зазначалось вище, діоксид церію при легуванні оксидами РЗЕ утворює тверді розчини заміщення різної протяжності. При збільшенні кількості легуючих домішок можливо збільшення або зменшення областей гомогенності утворених твердих розчинів. Фазові рівноваги в деяких потрійних системах ряду CeO_2 - La_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Er}$) досліджено за температур 1500 та 1250 $^\circ\text{C}$ [89–94]. Ізотермічні перерізи зазначених систем представлено на рисунках 1.18, 1.19. Відомо, що діаграм стану систем CeO_2 - La_2O_3 - Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}^{3+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}$) мають подібну

будову та характеризуються утворенням твердих розчинів (А, В, С, F). Вказані системи містять 5 двофазних (А+F, А+В, В+F, В+С, F+С) та 2 трифазні (А+F+В, F+В+С) області за температур 1500 °С та 1250 °С, відповідно (рис 1.18, 1.19). Порівнюючи ізотермічні перерізи за температур 1500 та 1250 °С можна визначити, що пониження температури призводить до звуження областей гомогенності всіх фаз. В той же час, для системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С спостерігається утворення упорядкованої фази LaErO_3 (R). Слід зазначити, що утворення вказаної упорядкованої фази характерно лише для систем ітрієвої підгрупи.

Отже, фазові рівноваги в потрійних системах ряду $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ досліджені для Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} , Er^{3+} . А для систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) потребують подальших досліджень.

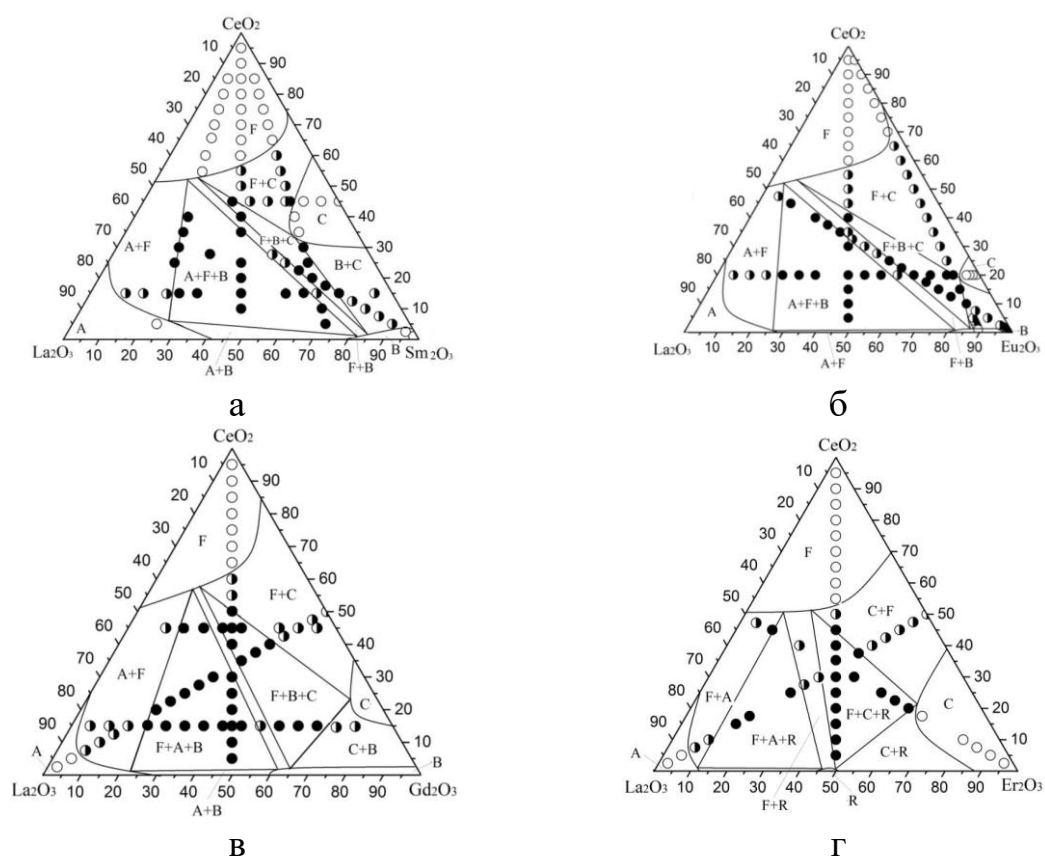


Рисунок 1.18 – Ізотермічні перерізи діаграм стану систем ряду $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ при 1500 °С: а-[89], б-[91], в-[90], г-[92]

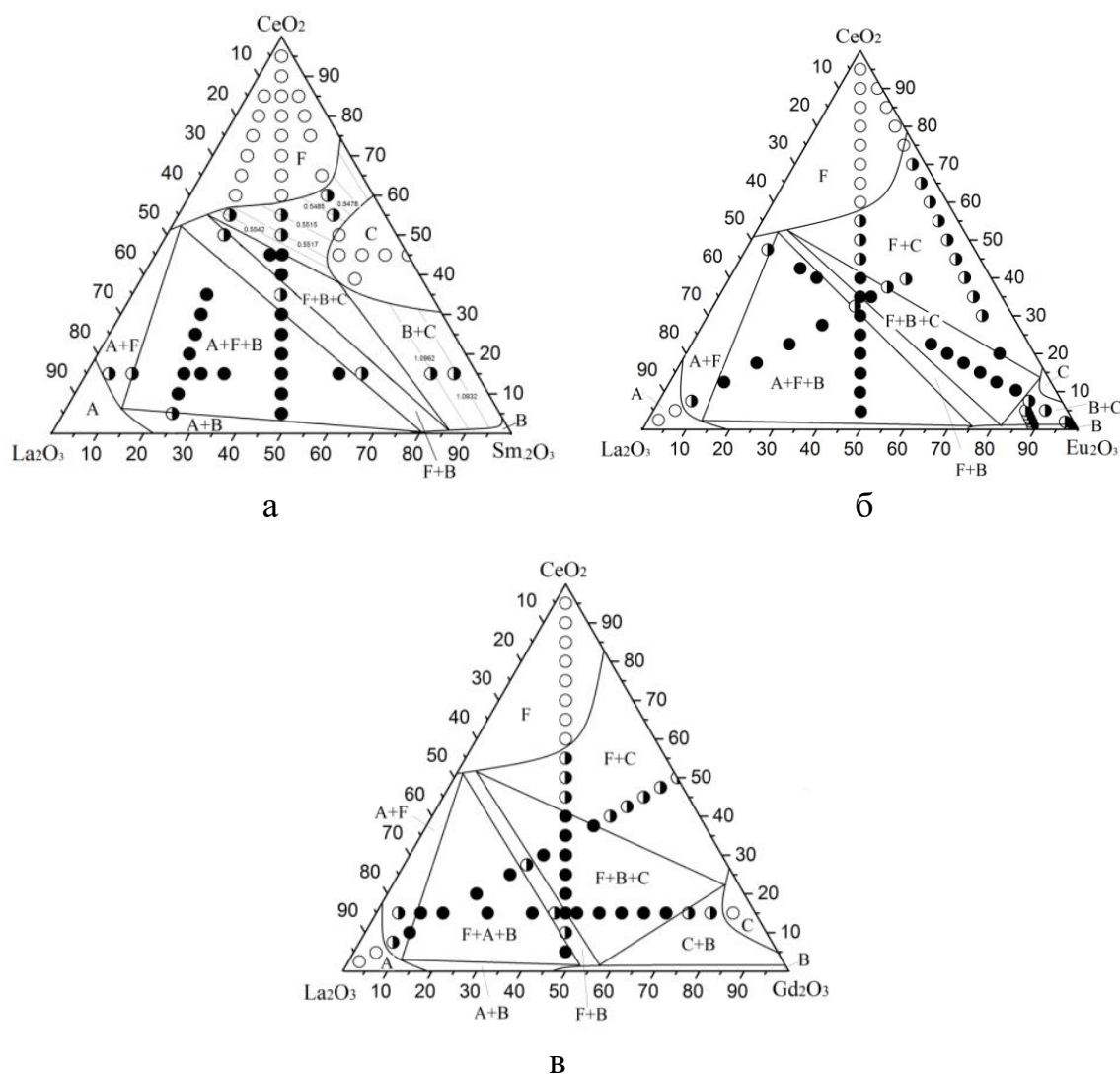


Рисунок 1.19 – Ізотермічні перерізи діаграм стану систем ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 при 1250 °C: а-[94], б-[93], в-[90]

1.5 Обґрунтування вибору напрямку дослідження

Проаналізувавши дані літературних джерел встановлено, що спостерігається збільшення зацікавленості наукової спільноти до матеріалів на основі діоксиду церію легованого іонами рідкісноземельних елементів. Це зумовлено широким колом використання матеріалів на основі діоксиду церію легованого Ln_2O_3 . Встановлено, що відомості про фазові рівноваги в подвійних та потрійних системах на основі діоксиду церію та оксидів рідкісноземельних елементів обмежені.

1. Встановлено, що фазові рівноваги в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}, \text{Yb}$) досліджено за температур 1500–600 °С, а дані для подвійних систем $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$) відсутні або не узгоджуються між собою.

2. Встановлено, що в літературі існують відомості щодо фазових рівноваг в потрійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Er}$) та побудовано ізотермічні перерізи зазначених діаграм стану систем за температур 1500 та 1250 °С. Відомості про будову діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Yb}$) відсутні та потребують детального вивчення.

РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ФАЗОВИХ РІВНОВАГ У ДОСЛІДЖЕНИХ СИСТЕМАХ

Для дослідження фазових рівноваг в подвійних та потрійних системах на основі діоксиду церію та оксидів РЗЕ використовували рентгенофазовий аналіз (РФА) та скануючу електронну мікроскопію (СЕМ).

На рисунку 2.1 представлено технологічну схему, що включає стадію приготування експериментальних зразків та методологію їх аналізу для дослідження фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$.

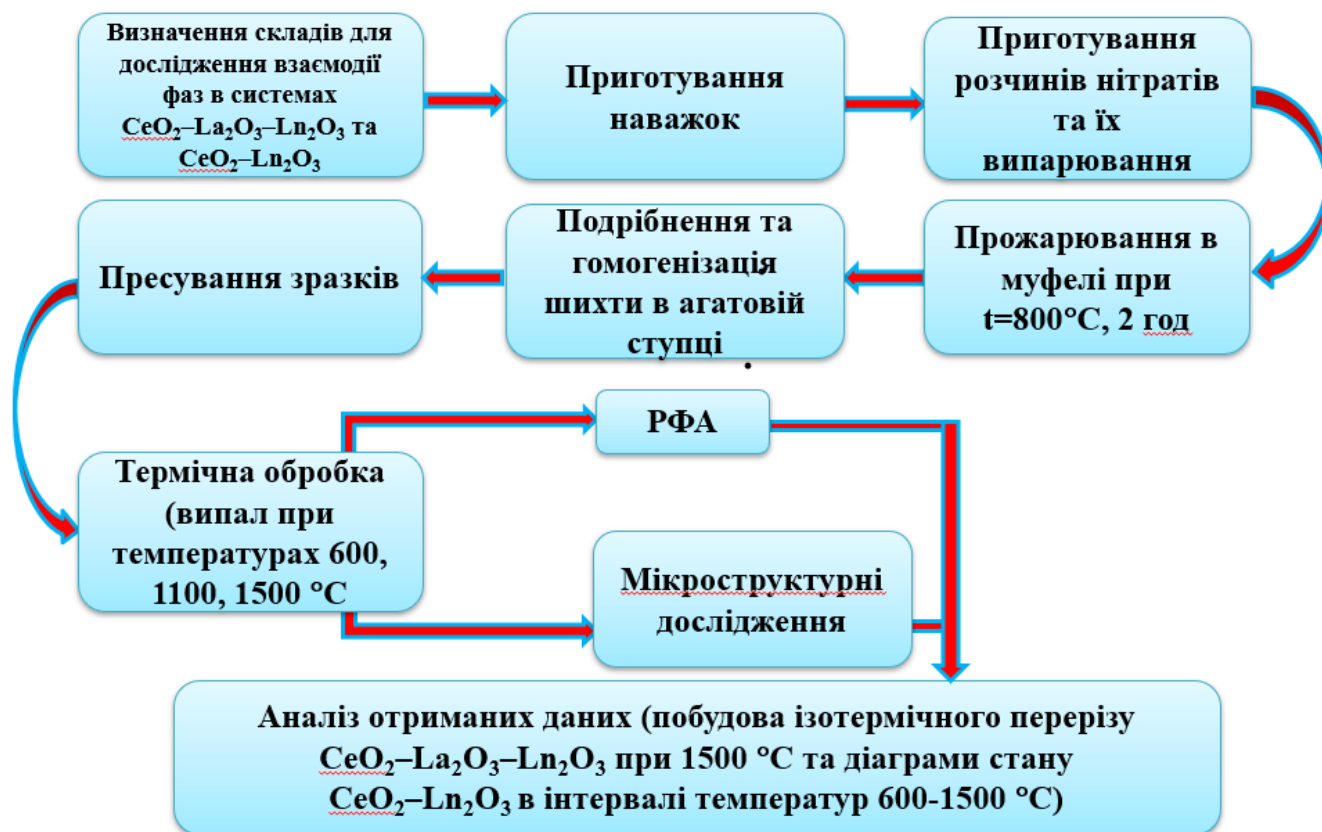
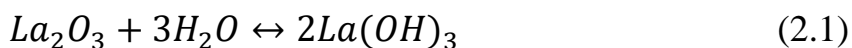


Рисунок 2.1 – Технологічна схема дослідження фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$

2.1 Вихідні речовини та приготування зразків

Для синтезу використовували наступні вихідні речовини: азотнокислу сіль церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та оксиди РЗЕ, а саме La_2O_3 (*ЛаО-І*), Yb_2O_3 (*ІбО-Д*), Dy_2O_3 (*ДуО-Ж*), Ho_2O_3 (*ГоО-І*), Nd_2O_3 (*НО-Ж*), що містять основного компонента не менше 99,99 % і азотну кислоту (HNO_3) марки «ч.д.а.». Перед приготуванням наважок оксиди РЗЕ попередньо просушували у муфелі при 400 °С протягом 2 годин. Термообробку вихідних компонентів проводили задля видалення вологи, оскільки деякі оксиди РЗЕ схильні до гідратації при взаємодії з вологою (2.1) (2.2), що є в атмосфері повітря. Відомо, що за температури вище 330 °С $(\text{La}, \text{Nd})(\text{OH})_3$ розкладається на $((\text{La}, \text{Nd})\text{OOH})$, який при подальшому нагріванні розкладається на оксид $(\text{La}, \text{Nd})_2\text{O}_3$ [95].



Отримані наважки оксидів РЗЕ розчиняли у HNO_3 (1:1) випарювали та проводили термообробку отриманого прекурсору за температури 800 °С протягом 2 годин. Синтезовані порошки пресували в таблетки діаметром 5 мм і висотою 3 мм одностороннім пресуванням у сталеві пресформи без зв'язки під тиском 10–30 МПа. Як вже зазначалось, зразки з великим вмістом оксиду лантану та/або неодиму, схильні до гідратації при взаємодії з повітрям, тому спресовані зразки перед та після термообробки зберігали в ексикаторі з силікагелем у вигляді засипки для запобігання їх руйнування.

Термообробку отриманих зразків проводили в лабораторних муфельних печах. Як відомо, рівновага в оксидних системах досягається протягом тривалого часу [96], тому термообробку зразків для дослідження фазових рівноваг за температури 1500 °С проводили в дві стадії (табл. 2.1). Підвищення температури від кімнатної до заданої проводили зі швидкістю 3,5 град·хв⁻¹. Повільне нагрівання зразків використовувалось з метою

запобігання деформації зразків зі значною кількістю оксидів лантану та/або неодиму. Через певні проміжки часу перевіряли повноту синтезу експериментальних зразків. Охолодження проводили за інерцією печі. Після термообробки отримані зразки перетирали в агатовій ступці та проводили рентгенофазовий аналіз.

Таблиця 2.1 – Режими термообробки досліджених зразків систем $\text{CeO}_2(\text{Ln}_2\text{O}_3)\text{--Ln}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$

| Система | Тривалість термообробки зразків, год. | | |
|--|---------------------------------------|-------------|---|
| | T = 600 °C | T = 1100 °C | T = 1500 °C |
| $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ | 15200 | 10300 | $T_1=1100\text{ °C} - 300$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ | — | 7000 | $T_1=1000\text{ °C} - 70$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ | 15200 | — | $T_1=900\text{ °C} - 300$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ | — | — | $T_1=900\text{ °C} - 300$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ | 15000 | 10300 | $T_1=1100\text{ °C} - 1000$ $T_2=1500\text{ °C} - 120$ |
| $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ | 10000 | 10300 | $T_1=1100\text{ °C} - 840$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ | — | — | $T_1=1250\text{ °C} - 200$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |
| $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ | — | 9010 | $T_1=900\text{ °C} - 120$ $T_2=1500\text{ °C} - 80$ |

2.2 Метод рентгенофазового аналізу

Рентгенофазовий аналіз експериментальних зразків виконували за методом порошку з використання установки ДРОН-3 за кімнатної температури (CuK α – випромінювання). Напруга на рентгенівській трубці складала 30 кВ, сила струму – 20 мА, крок сканування – 0,05–0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2 θ від 10 до 90°. Для розрахунку параметрів елементарних комірок використовували програму LATTEC за методом найменших квадратів. Ідентифікацію фазового складу проводили за допомогою бази даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Рентгенофазовий аналіз (РФА) полягає в дослідженні структури речовини та інтенсивності рентгенівського випромінювання [77]. Основа даного методу базується на взаємодії рентгенівського випромінювання з електронами речовини, в результаті якого виникає дифракційна картина.

За допомогою зазначеного методу дослідження є можливість вирішення наступних задач [98]:

- Фазовий аналіз простих сполук;
- Дослідження фазових переходів, визначення стану твердого тіла.

Рентгенофазовий аналіз базується на наступних принципах [98]:

- кристалічна речовина характеризується своєю індивідуальною дифракційною картиною;
- для кожної кристалічної фази притаманний певний дифракційний спектр, для якого характерний свій набір міжплощинних відстаней d і відповідних інтенсивностей ліній I ;
- з використанням дифракційного спектру суміші можлива кількісна оцінка співвідношення кристалічних фаз;
- співвідношення інтенсивностей наявних в конкретному зразку кристалічних фаз пропорційне вмісту фаз в ньому.

До рентгенівських променів відносять випромінювання, що має довжину хвилі λ від 10 до 0,01 нм. В електромагнітному спектрі рентгенівське випромінювання займає діапазон між ультрафіолетом та гама-променями. При проходженні рентгенівських променів через об'єкт, що досліджується спостерігаються різні види взаємодії, одним з яких є розсіювання рентгенівських променів. Матеріал, який піддається дії випромінювання, випускає вторинне випромінювання, що має довжини хвилі яка дорівнює довжині хвилі падаючих променів (когерентне розсіювання) [99].

Оскільки міжатомна відстань близька до довжини хвилі вторинного випромінювання, то кристал може слугувати для нього дифракційною ґраткою. Енергія даного випромінювання розсіюється з різною інтенсивністю, а також в різних напрямках. Для одних напрямків характерне посилення, по інших – ослаблення або навіть повністю гаситься. Посилення коливань відбувається для тих напрямків, де різниця ходу рентгенівських променів дорівнює цілому числу хвиль або парному числу півхвиль.

Кристал має просторову структуру, утворену з паралельних, рівновіддалених площин (hkl). В залежності від розташування атомів у кристалічних ґратках система паралельних площин може мати різний вигляд, при цьому відстані d_{hkl} між сусідніми площинами будуть відрізнятися. Якщо взяти одну з таких атомних площин і припустити, що на неї падає рентгенівський промінь під кутом θ , за принципом Гюйгенса він буде вільно проходити через одноатомний шар і частково відбиватися під кутом θ . При заданій величині d_{hkl} ми спостерігаємо різницю ходу між променями, що складає [98]:

$$\delta = 2d_{hkl}\sin\theta . \quad (2.3)$$

Коли різниця ходу хвиль є цілим числом, обидва промені будуть максимально підсулюватися, тобто

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.4)$$

де λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, n – ціле число. Рівняння називається рівнянням Вульфа – Брега, а кут θ – брегівським кутом.

Рівняння Вульфа-Брега є основою для дослідження кристалічних тіл рентгенівськими методами. Його застосовують для визначення міжплощинних відстаней d , які характеризують конкретну кристалічну ґратку. У разі виконання умови Вульфа-Брега на рентгенограмі реєструється утворення максимуму при зміні кута падіння рентгенівського випромінювання. Інтенсивність максимуму пов'язана з інтенсивністю відбитого променя, яка залежить від кількості атомів, що відповідають даному сімейству площин [99].

Приготування зразків для проведення рентгенівських досліджень [99].

Маса досліджуваного зразка повинна становити близько 0,3 – 0,5 г. На чутливість методу впливає розмір кристалів досліджуваної речовини. В зв'язку з цим, приділяється велика увага ступеню дисперсності порошку при його підготовці: присутність крупних кристалів може дати нечіткі, малоінтенсивні піки на дифракційній картині. Порошок розтирають у агатовій ступці, при цьому розмір кристалів повинен становити від 1 до 5 мкм. Для дослідження полікристалів використовують плоский препарат. Це може бути:

- порошок, що нанесено тонким шаром (1-2 мм) на площину тримача;
- таблетка з діаметром до 25 мм, спресована з порошку або плоский зразок у твердому стані
- зріз масивного полікристалічного агрегату (шліф).

2.3 Скануюча електронна мікроскопія

Розвиток в області теоретичної та експериментальної фізики спонукав до створення основ електронної оптики – електронного мікроскопу, що був сконструйований за аналогом оптичного, але для фокусування електронних променів були застосовані електричні магнітні поля [101].

Принцип дії електронного мікроскопу оснований на використанні потоку електронів, який відіграє роль світлового променя в світловому мікроскопі, а роль лінз відіграють магніти (магнітні лінзи). Електронний промінь – пучок спрямованих пришвидшених електронів, призначенням якого є просвічування зразків або збудження в них вторинних випромінювань (наприклад, рентгенівського).

Електронну мікроскопію розділяють за двома головними напрямками: трансмісійна (просвітлювальна) і растрова (скануюча), що засновані на використанні відповідних типів мікроскопів. Вони часто застосовуються спільно, оскільки дають якісно різну інформацію щодо об'єкта дослідження. Відомі також відбивна, емісійна та інші різновиди методів електронної мікроскопії, які реалізовані на трансмісійних і растрових мікроскопах за допомогою відповідних приставок [100].

Трансмісійна електронна мікроскопія є методом дослідження структур, що не входять в зону видимості світлового мікроскопа та мають розміри, які не перевищують одного мікрона (від 1 мкм до $1\text{--}5\text{ \AA}$).

Електронні мікроскопи здатні збільшувати зображення до 2 млн разів. Досягається така висока роздільна здатність електронних мікроскопів за рахунок малої довжини хвилі електрона. В порівнянні з видимим світлом, довжина хвилі якого лежить в діапазоні від 400 до 800 нм, довжина хвилі електрона, прискореного у потенціалі 150 В, становить 0,1 нм [102].

В залежності від обраної методики підготовки зразків методи дослідження матеріалів поділяють на прямі та непрямі. Прямі методи

досліджень спрямовані на вивчення об'єкта у вигляді дрібних частинок або ультратонких зрізів, непрямі – вивчення відбитків об'єкта у вигляді реплік[103].

Характеристики об'єкта та способи його підготовки в значній мірі впливають на роздільну здатність та інформативність в електронній мікроскопії. При дослідженні тонких плівок і зрізів ми спостерігаємо одночасне зменшення роздільної здатності при зростанні контрасту пропорційно до їх товщини. При дослідженні тонких плівок і зрізів (не більше 0,01 мкм) їх оброблюють сполуками важких металів, для підвищення контрасту. Для отримання ультратонких зрізів пористих і волокнистих матеріалів, їх попередньо просочують та заливають в епоксидні компаунди [103].

Для вивчення форми та розмірів мікрочастинок (мікрокристалів) їх наносять у вигляді суспензій на плівки-підкладки на основі формвара (полівінілформаль) або аморфного вуглецю, через які може проникнути електронний промінь, та контрастують методом відтінення або негативного контрастування[104].

В просвічуючих мікроскопах електрони з енергіями в діапазоні від 1 кеВ до 5 меВ проходять крізь об'єкт, тому зразки досліджуються у вигляді тонких фольги, зрізів, тонких плівок товщиною від 1 нм до 10 мкм.

Для вивчення мікрокристалів, порошоків, аерозолів їх попередньо наносять на підкладку: для дослідження в просвітлювальному мікроскопі використовується тонка плівка, при аналізі в скануючому мікроскопі використовують масивну підкладку.

Структуру поверхні масивних тіл товщина яких суттєво більше 1 мкм досліджують із застосуванням скануючих (растрових) мікроскопів, відбивних, дзеркальних електронних мікроскопів, іонних та електронних проекторів.

В представленій роботі підготовку зразків для мікроструктурних досліджень проводили на шліфовально-полірувальному станку Buehler. Мікроструктури вивчали на скануючому електронному мікроскопі SUPERPROBE-733 (*“JEOL, Japan, Palo Alto, CA*) у зворотно-відбитих електронах (BSE) на шліфах відпалених зразків із напиленти шаром золота.

РОЗДІЛ 3 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМАХ $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Ho}$), $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy, Ho}$)

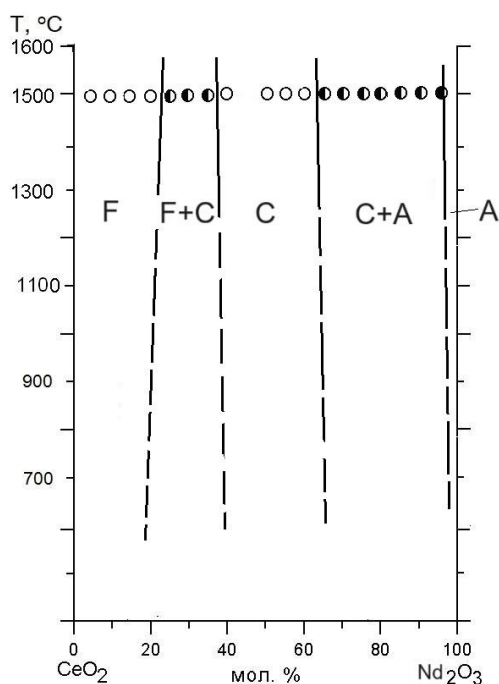
3.1 Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С

На основі проведених досліджень встановлено, що фазові рівноваги в подвійній системі при 1500 °С характеризуються утворенням трьох фаз: F- CeO_2 , C- Nd_2O_3 та A- Ln_2O_3 . Області гомогенності на основі вказаних вище твердих розчинів межують з гетерогенними областями F+C та C+A, відповідно. Фрагмент діаграми стану подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ представлено на рис.3.1.

Слід зазначити, що C- Nd_2O_3 існує лише нижче 600 °С [73]. Додавання до нього діоксиду церію стабілізує цю фазу до значно вищих температур. При 1500 °С кубічний твердий розчин C-типу існує в концентраційному інтервалі 65–40 мол. % Nd_2O_3 (табл. 3.1). З пониженням температури, напевно, зазначена область гомогенності буде розширюватись та зміщуватись в концентраційну область в великим вмістом оксиду неодиму.

За отриманими результатами встановлено, що максимальна розчинність Nd_2O_3 в F- CeO_2 становить 29 мол. % (рис. 3.2). Параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм для нелегованого діоксиду церію до $a = 0.5480$ нм у двофазному зразку (F+C), що містить 70 мол. % CeO_2 –30 мол. % Nd_2O_3 (табл. 3.1, рис. 3.3). На основі літературних даних [105–107] відомо, що при легуванні діоксиду церію оксидами РЗЕ утворення кубічної структури C-типу можливе при додаванні $> 33\% - 40\% \text{ LnO}_{1.5}$. Отже, отримані результати, що до граничної розчинності Nd_2O_3 в F- CeO_2 узгоджується з літературними даними. За даними представленими в роботі [87], перехід від кубічної структури типу флюориту до кубічної структури

С-типу відбувається внаслідок видалення 25 % іонів O^{2-} . На думку авторів [107] упорядкування кисневих вакансій, яке відбувається зі збільшення концентрації Ln сприяє переходу від кубічної структури типу флюориту $F-CeO_2$ до кубічної структури С-типу Ln_2O_3 . Схематичне зображення елементарних комірок зазначених вище структур представлено на рисунку 3.4.



(○ – однофазні, ● – двофазні зразки)

Рисунок 3.1 – Фазові рівноваги в системі $CeO_2-Nd_2O_3$ за температури 1500 °C

На рисунку 3.5 представлено мікроструктури зразків, що характеризують кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту (рис. 3.5 а) та гетерогенну область (F+C) (рис. 3.5 б). Мікроструктура зразка складу 70 мол. % CeO_2 –30 мол. % Nd_2O_3 характеризується наявністю двох структурних складових, що відрізняються за морфологією. Матрицю

складають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту F-CeO_2 , структурна складова, що викришується під час полірування відповідає кубічному твердому розчину С-типу. Встановлено, що параметри елементарних комірок кубічного твердого розчину С-типу змінюються від $a = 1.1015$ нм для двофазного зразка (C+A), що містить 5 мол. % CeO_2 –95 мол. % Nd_2O_3 до $a = 1.1010$ нм для граничного складу твердого розчину та до $a = 1.0979$ нм для двофазного зразка (C+F) складу 60 мол. % CeO_2 –40 мол. % Nd_2O_3 (рис. 3.3).

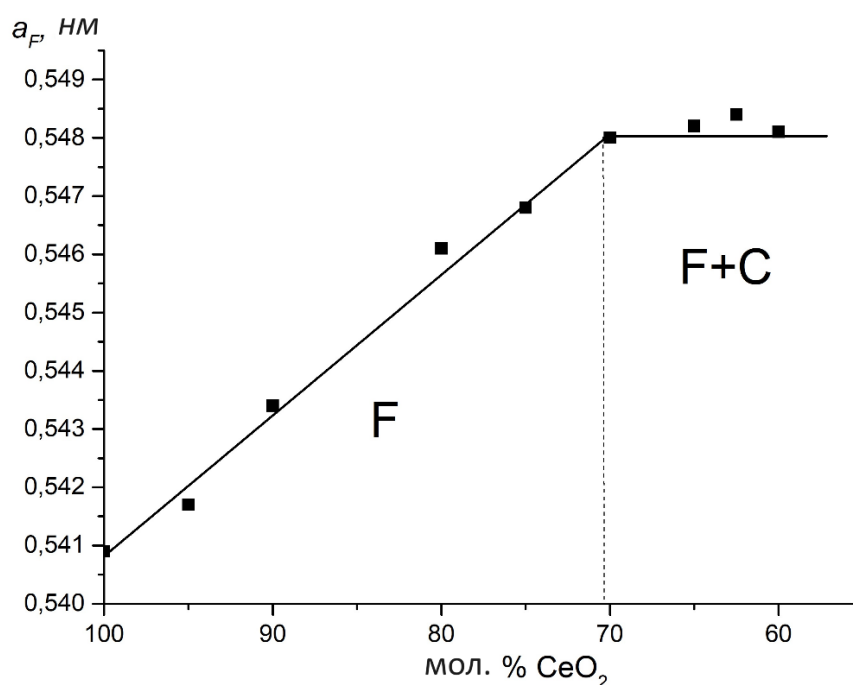


Рисунок 3.2 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F-CeO_2 системи CeO_2 – Nd_2O_3 після термообробки зразків при 1500 С

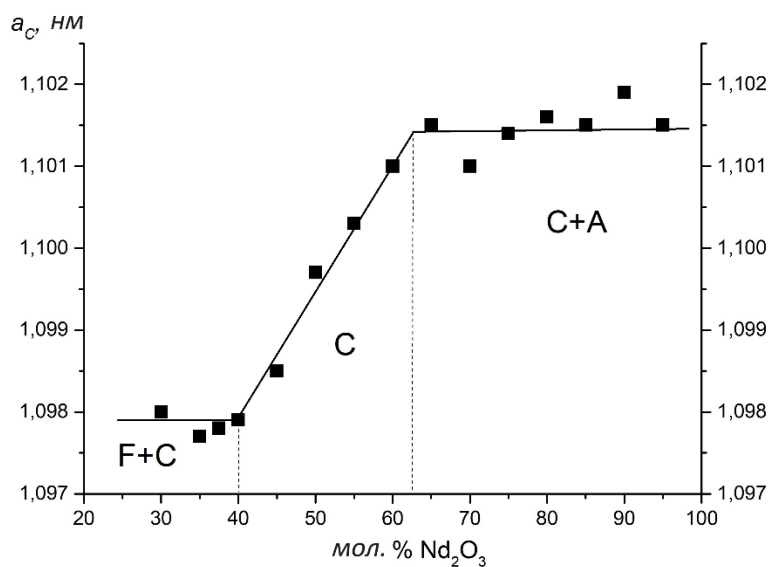


Рисунок 3.3 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі C- Nd_2O_3 системи CeO_2 - Nd_2O_3 після термообробки зразків при 1500 C



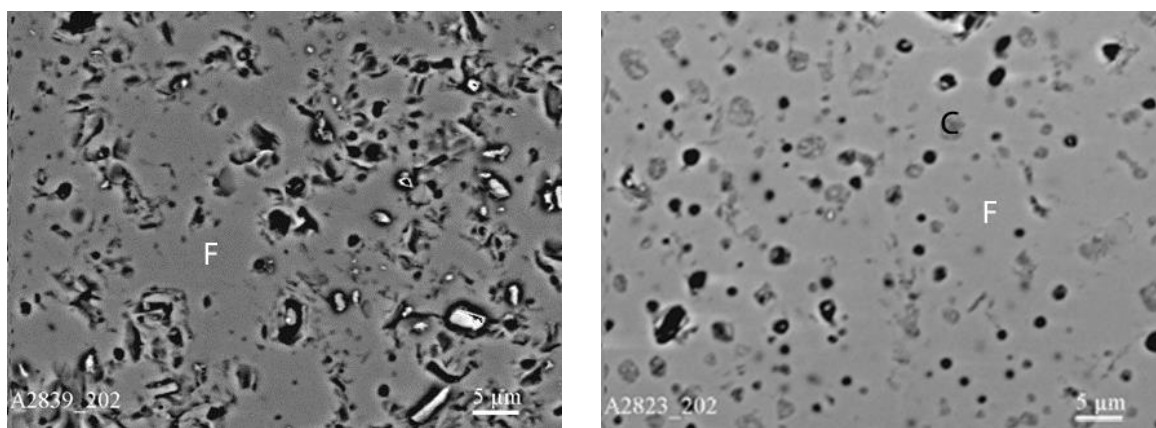
Рисунок 3.4 – Схема утворення впорядкованої структури С-типу [107]

Таблиця 3.1 – Фазовий склад і параметри елементарних комірок фаз після термообробки зразків системи $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С, 80 год. (за даними РФА та СЕМ)

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$) | | | | |
|---------------------------|--------------------------------|------------------|---|----------|----------|----------|------------|
| CeO ₂ | Nd ₂ O ₃ | | <F> | <C> | <A*> | | |
| | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> |
| 2.5 | 97.5 | <A*> | — | — | 0.6428 | 0.3718 | 0.578 |
| 5 | 95 | <A*>+<C> | — | 1.1015 | 0.6438 | 0.3712 | 0.577 |
| 10 | 90 | <A*>+<C> | — | 1.1019 | 0.6422 | 0.3720 | 0.579 |
| 15 | 85 | <A*>+<C> | — | 1.1015 | 0.6428 | 0.3727 | 0.579 |
| 20 | 80 | <A*>+<C> | — | 1.1016 | 0.6416 | 0.3739 | 0.583 |
| 25 | 75 | <A*>+<C> | — | 1.1014 | 0.6434 | 0.3722 | 0.578 |
| 30 | 70 | <A*>+<C> | — | 1.1011 | 0.6454 | 0.3723 | 0.577 |
| 35 | 65 | <A*>+<C> | — | 1.1015 | 0.6428 | 0.3716 | 0.578 |
| 40 | 60 | <C> | — | 1.1010 | — | — | — |
| 45 | 55 | <C> | — | 1.1003 | — | — | — |
| 50 | 50 | <C> | — | 1.0997 | — | — | — |
| 55 | 45 | <C> | — | 1.0985 | — | — | — |
| 60 | 40 | <C>+<F> | 0.5485 | 1.0979 | — | — | — |
| 62.5 | 37.5 | <C>+<F> | 0.5484 | 1.0978 | — | — | — |
| 65 | 35 | <C>+<F> | 0.5482 | 1.0977 | — | — | — |
| 70 | 30 | <C>+<F> | 0.5480 | 1.0980 | — | — | — |
| 75 | 25 | <F> | 0.5468 | — | — | — | — |
| 80 | 20 | <F> | 0.5461 | — | — | — | — |
| 90 | 10 | <F> | 0.5434 | — | — | — | — |
| 95 | 5 | <F> | 0.5417 | — | — | — | — |
| 100 | 0 | <F> | 0.5409 | — | — | — | — |

При вказаній температурі в системі утворюється вузька область гомогенності гексагонального твердого розчину $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$. Встановлено, що гранична розчинність іонів CeO_2 в $A\text{-Nd}_2\text{O}_3$ становить > 5 мол. %.

В представлений роботі було досліджено фазові рівноваги у системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ лише за температури 1500°C , тому вказана система потребує подальшого дослідження в нижчому температурному інтервалі.



а

б

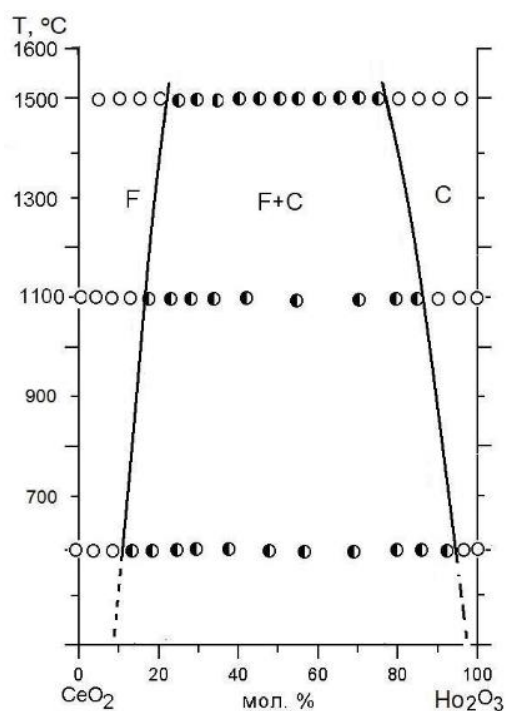
а - 75 мол. % CeO_2 –25 мол. % Nd_2O_3 , (F); б - 70 мол. % CeO_2 –30 мол. % Nd_2O_3 , (F+C) матриця - F- CeO_2 , фаза, що викришується C- Nd_2O_3 .

Рисунок 3.5 – Мікроструктура зразків системи $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ після термообробки при 1500°C

3.2 Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур $1500\text{--}600^\circ\text{C}$

На рисунку 3.6 представлено фрагмент діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ ($1500\text{--}600^\circ\text{C}$). Система характеризується майже симетричною будовою, оскільки іони церію та гольмію мають близькі іонні радіуси (0.09 и 0.089 нм). Крім того, вихідні компоненти в дослідженій системі характеризуються кубічними структурами. Відомо, що структура C-типу

оксидів РЗЕ (просторова група $Ia\bar{3}$) є похідною від структури типу флюориту (просторова група $Fm\bar{3}m$), що в свою чергу також впливає на будову діаграми стану.



(\circ – однофазні, \bullet – двофазні зразки)

Рисунок 3.6 – Фазові рівноваги в системі CeO_2 - Ho_2O_3 при 600–1500 $^\circ\text{C}$

Хімічний та фазовий склади досліджених зразків при температурах 1500–600 $^\circ\text{C}$ представлено в таблиці. 3.2.

Встановлено, що гранична розчинність оксиду гольмію в CeO_2 становить 24, 18 та 12 мол.% при 1500, 1100 та 600 $^\circ\text{C}$. Встановлено, що параметри елементарної комірки F-фази зменшуються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5378$ нм в гетерогенному зразку (F+C), що містить 25 мол. % Ho_2O_3 (1500 $^\circ\text{C}$), до $a = 0.5387$ нм в зразку з 20 мол. % Ho_2O_3 (1100 $^\circ\text{C}$) і до $a = 0.5394$ нм в зразку з 15 мол. % Ho_2O_3 (600 $^\circ\text{C}$) (таблиця 3.2., рис. 3.7). Отже, параметри елементарної комірки F- CeO_2 зменшуються зі зростанням вмісту Ho^{3+} . Це не може визначатися тільки розмірним фактором –

іонними радіусами катіонів Ce^{4+} (0.090 нм) і Yb^{3+} (0.089 нм), – внаслідок того, що вони майже однакові. Другим фактором зменшення об'єму елементарної комірки є стиснення ґратки поблизу кисневої вакансії. По мірі збільшення концентрації іонів Ho^{3+} в ґратці CeO_2 , 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+} , проте не внаслідок розмірного фактору. Це можна віднести до конкуренції двох факторів у випадку аліовалентного заміщення і пояснити наступним чином. Коли Ce^{4+} розміщується в ґратці Ho_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 Ho_2O_3 , середній іонний радіус не змінюється, проте відштовхування між надлишковими аніонами зростає.

Як вже зазначалось, вихідні компоненти даної системи характеризуються утворенням кубічних структур, що ускладнює ідентифікацію результатів рентгенофазового аналізу із-за накладання піків двох фаз. Чітко визначити межі існування твердих розчинів F- CeO_2 та С- Ho_2O_3 вдалось за допомогою мікроструктурних досліджень та концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок утворених твердих розчинів. На рисунку 3.8 представлено мікроструктури зразків, що відповідають граничним складам твердих розчинів, а також зразкам розташованим в гетерогенній області (F+C). Отже, мікроструктури зразків 25 мол. % CeO_2 –75 мол. % Ho_2O_3 та 75 мол. % CeO_2 –25 мол. % Ho_2O_3 містять дві структурні складові, що чітко розрізняються за контрастом. Світла фаза належить кубічним твердим розчинам С-типу, темна – кубічним твердим розчинам зі структурою типу флюориту F- CeO_2 (рис. 3.8 б-в).

Таблиця 3.2 – Хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1500, 1100 та 600 °C

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад T=1500 °C | Параметри елементарних комірок фаз (нм) T=1500 °C | | Фазовий склад T=1100 °C | Параметри елементарних комірок фаз (нм) T=1100 °C | | Фазовий склад T=600 °C | Параметри елементарних комірок фаз (нм) T=600 °C | |
|------------------------|--------------------------------|----------------------------|---|--------|----------------------------|---|--------|---------------------------|--|--------|
| CeO ₂ | Ho ₂ O ₃ | | <F> | <C> | | <F> | <C> | | <F> | <C> |
| 0 | 100 | <C> | – | 1.0589 | <C> | – | 1.0589 | <C> | – | 1.0589 |
| 5 | 95 | <C> | – | 1.0600 | <C> | – | 1.0599 | <C> | – | 1.0599 |
| 10 | 90 | <C> | – | 1.0608 | <C> | – | 1.0607 | <C> | – | 1.0607 |
| 15 | 85 | <C> | – | 1.0621 | <C> | – | 1.0620 | <C>+ <F> | – | 1.0610 |
| 20 | 80 | <C> | – | 1.0631 | <C>+ <F> | – | 1.0629 | <C>+ <F> | – | 1.0611 |
| 25 | 75 | <C>+ <F> | 0.5381 | 1.0642 | <C>+ <F> | – | 1.0630 | <C>+ <F> | 0.5394 | 1.0615 |
| 30 | 70 | <C>+ <F> | 0.5379 | 1.0644 | <C>+ <F> | – | 1.0628 | <C>+ <F> | 0.5396 | 1.0612 |
| 35 | 65 | <C>+ <F> | 0.5380 | 1.0643 | <C>+ <F> | – | 1.0627 | <C>+ <F> | 0.5393 | 1.0609 |
| 40 | 60 | <C>+ <F> | 0.5381 | 1.0648 | <C>+ <F> | 0.5387 | 1.0625 | <C>+ <F> | 0.5395 | 1.0614 |
| 45 | 55 | <C>+ <F> | 0.5380 | 1.0640 | <C>+ <F> | 0.5388 | 1.0627 | <C>+ <F> | 0.5394 | 1.0617 |
| 50 | 50 | <C>+ <F> | 0.5379 | 1.0641 | <C>+ <F> | 0.5385 | 1.0629 | <C>+ <F> | 0.5398 | 1.0612 |
| 55 | 45 | <C>+ <F> | 0.5378 | 1.0644 | <C>+ <F> | 0.5387 | 1.0628 | <C>+ <F> | 0.5396 | 1.0615 |
| 60 | 40 | <C>+ <F> | 0.5381 | 1.0633 | <C>+ <F> | 0.5388 | – | <C>+ <F> | 0.5395 | 1.0609 |
| 65 | 35 | <C>+ <F> | 0.5380 | 1.0641 | <C>+ <F> | 0.5385 | – | <C>+ <F> | 0.5393 | 1.0613 |
| 70 | 30 | <C>+ <F> | 0.5382 | 1.0650 | <C>+ <F> | 0.5388 | – | <C>+ <F> | 0.5394 | 1.0611 |
| 75 | 25 | <C>+ <F> | 0.5378 | – | <C>+ <F> | 0.5387 | – | <C>+ <F> | 0.5394 | 1.0612 |
| 80 | 20 | <F> | 0.5385 | – | <C>+ <F> | 0.5387 | – | <C>+ <F> | 0.5395 | – |
| 85 | 15 | <F> | 0.5392 | – | <F> | 0.5393 | – | <C>+ <F> | 0.5394 | – |
| 90 | 10 | <F> | 0.5397 | – | <F> | 0.5396 | – | <F> | 0.5398 | – |
| 95 | 5 | <F> | 0.5402 | – | <F> | 0.5399 | – | <F> | 0.5403 | – |
| 100 | 0 | <F> | 0.5409 | – | <F> | 0.5409 | – | <F> | 0.5409 | – |

Розчинність оксиду церію в $\text{C-}\text{Ho}_2\text{O}_3$ становить 25 мол. %. Параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів С-типу збільшуються від $a = 1.0589$ нм для складу що містить 100 % Ho_2O_3 до $a = 1.0631$ нм при 1500 °С для гетерогенного складу (F+C), що містить 25 мол. % CeO_2 , а також до $a = 1.0629$ нм при 1100 °С для гетерогенного складу (F+C), що містить 20 мол. % CeO_2 і до $a = 1.0610$ нм при 600 °С для гетерогенного складу (F+C), що містить 15 мол. % CeO_2 (табл.3. 2).

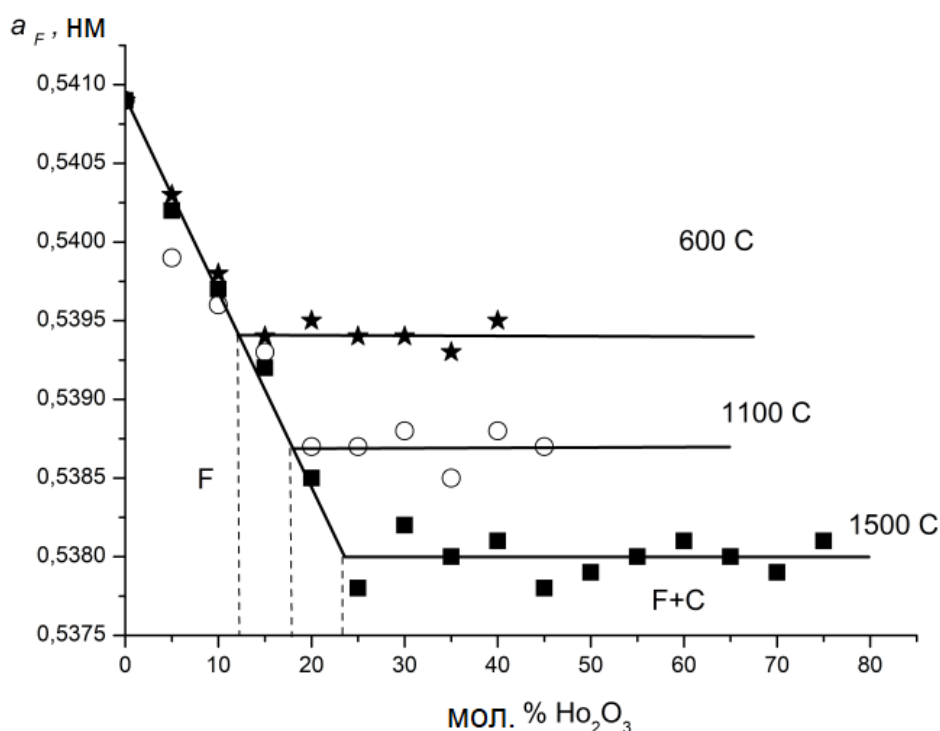
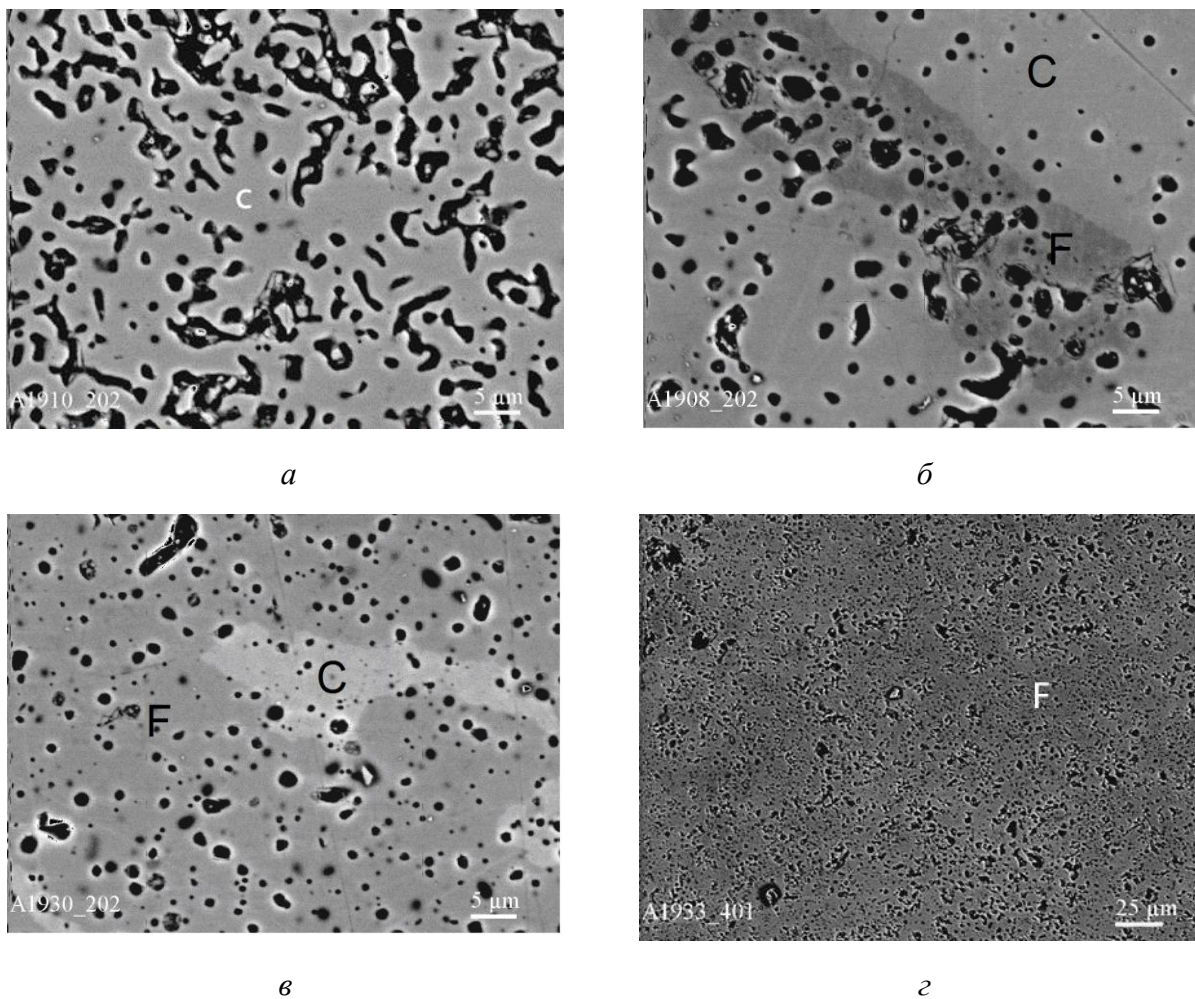


Рисунок 3.7 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки твердого розчину на основі F- CeO_2 в системі CeO_2 – Ho_2O_3 після термообробки зразків при 1500, 1100, 600 °С



a - 20 мол. % CeO_2 –80 мол. % Ho_2O_3 (C); *б* -25 мол. % CeO_2 –75 мол. % Ho_2O_3 (C+F); *в* – 75 мол. % CeO_2 –25 мол. % Ho_2O_3 (C+F); *г* - 80 мол. % CeO_2 –20 мол. % Ho_2O_3 (F);

Рисунок 3.8 – Мікроструктури у відбитих електронах зразків системи $\text{CeO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ після термообробки при 1500 °C

Отже фазові рівноваги в дослідженій системі характеризуються утворенням кубічних твердих розчинів F- CeO_2 та C- Ho_2O_3 , що розділені між собою широкою гетерогенною областю. З пониження температури спостерігається звуження вище вказаних областей гомогенності.

3.3 Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі температур 1500–1100 °C

Дослідження твердофазної взаємодії La_2O_3 (гексагональна модифікація, A) та Dy_2O_3 (кубічна модифікація C) в інтервалі 1100–1500 °C показали, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: A- La_2O_3 , B- Dy_2O_3 та C- Dy_2O_3 які розділені двофазними полями (A+B) та (B+C) (рис. 3.9).

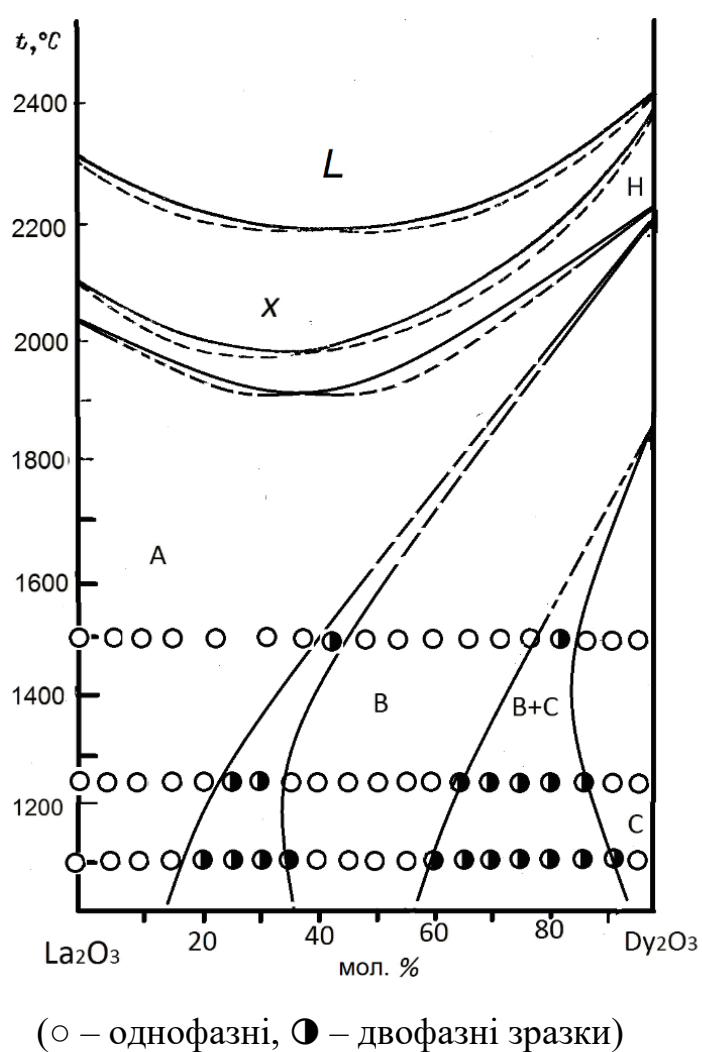


Рисунок 3. 9 – Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$: в інтервалі 1100–1500 °C за даними експерименту та вище 1600 °C за даними [80]

Вихідний хімічний та фазовий склад зразків, відпалених при 1100, 1250, 1500 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при вказаних температурах, наведені в таблицях 3.3–3.5, відповідно.

Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі А-La₂O₃, визначені складами, що містять 35–40, 20–25, 15–20 мол. % Dy₂O₃ при 1500, 1250, 1100 °С, відповідно. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів на основі А-La(OH)₃ та С-Dy₂O₃ від складу представлені на рисунках 3.10, 3.11. На рисунку 3.12 представлено дифрактограми граничних складів за допомогою яких визначені межі існування областей гомогенності, що утворюються в даній системі при температурі 1250 °С.

З отриманих даних слідує, що розчинність Dy₂O₃ в гексагональній модифікації оксиду лантану становить 16 мол. % при 1500 °С, 23 мол. % при 1250 °С та 39 мол. % при 1100 °С. Параметри елементарної комірки збільшуються від $a = 0.6523$ нм, $b = 0.3855$ нм, для чистого La₂O₃ до $a = 0.6400$ нм, $c = 0.3724$ нм, (1500 °С) для двофазного зразка, що містить 40 мол. % Dy₂O₃ та до $a = 0.6454$ нм, $c = 0.3758$ нм (1250 °С) для зразка, що містить 25 мол. % Dy₂O₃, та до $a = 0.6478$ нм, $c = 0.3800$ нм (1100 °С) для граничного твердого розчину складу 15 мол. % Dy₂O₃. Таким чином, з пониженням температури область гомогенності А-La₂O₃ звужується. За даними РФА в зразках, що містять від 100 до 40 мол. % La₂O₃, замість гексагональної фази А-La₂O₃ утворюється гексагональна модифікація гідрооксиду лантану А-La(OH)₃, так як оксид лантану у повітрі швидко гідратує.

Як відомо, моноклінна В-модифікація Dy₂O₃ існує при температурах вище 1800 °С [108]. За нашими даними, додавання оксиду лантану значно понижує температуру існування твердих розчинів на основі моноклінної модифікації В-Dy₂O₃. Межі існування твердих розчинів на основі моноклінної

В-модифікації визначені складами, що містять 30–35, 60–65 (1250 °C), 35–40, 55–60 (1100 °C) 40–45, 70–75 (1500 °C) мол. % Dy_2O_3 . При 1250 °C параметри елементарної комірки В- Dy_2O_3 змінюються від $a = 1.3121$ нм, $b = 0.3629$ нм, $c = 0.9058$ нм, $\beta = 95.44$ при 30 мол. % Dy_2O_3 до $a = 1.2992$ нм, $b = 0.3567$ нм, $c = 0.8871$ нм, $\beta = 95.06$ при 60 мол. % Dy_2O_3 .

З пониженням температури від 1500 до 1100 °C, спостерігається зменшення розчинності La_2O_3 в кристалічній ґратці кубічного твердого розчину С від 16 до 10 мол. %. З підвищенням вмісту оксиду лантану параметри елементарної комірки кубічних твердих розчинів С-типу збільшуються внаслідок заміщення іонном більшого розміру. Параметри елементарної комірки С- Dy_2O_3 збільшуються від $a = 1.0639$ нм для чистого Dy_2O_3 до $a = 1.0741$ нм та до $a = 1.0731$ нм (1250 °C) та до $a = 1.0698$ нм для двофазних зразків (В+С), що містять 20 , 15, 10 мол. % La_2O_3 .

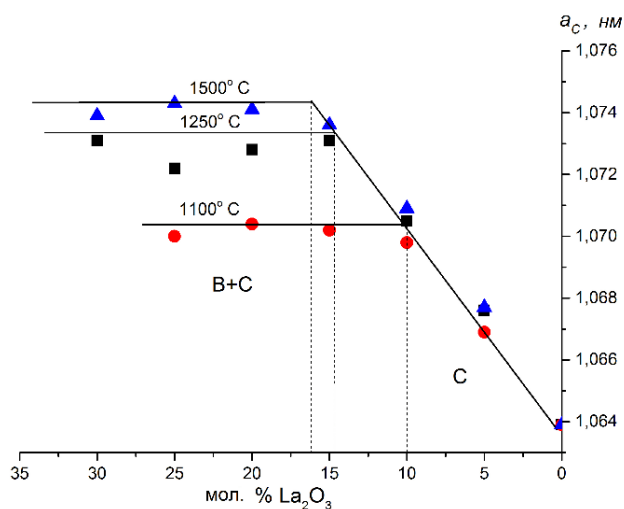


Рисунок 3.10 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки твердого розчину на основі С- Dy_2O_3 в системі La_2O_3 – Dy_2O_3 після термообробки зразків при 1100, 1250 та 1500 °C

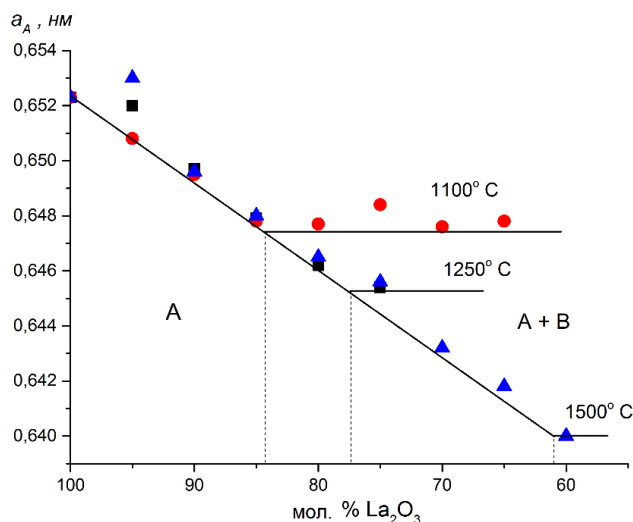
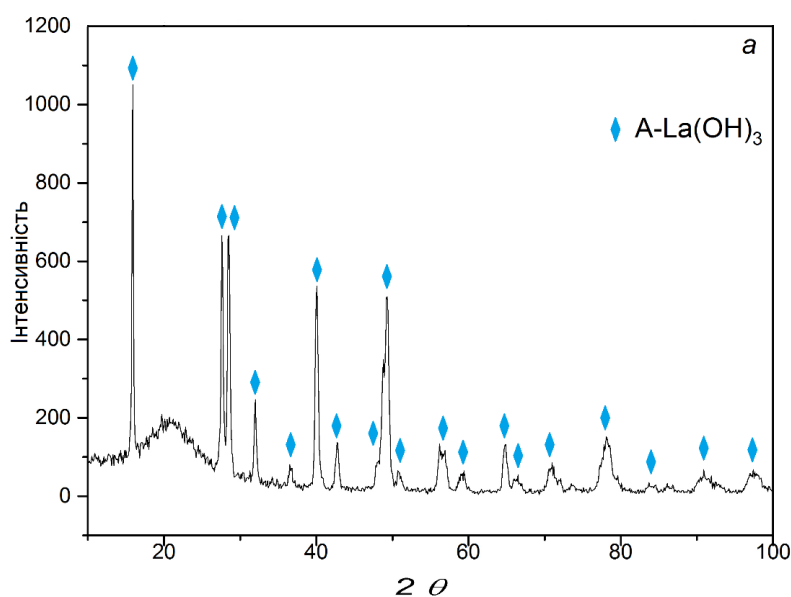


Рисунок 3. 11 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки твердого розчину на основі $A\text{-La}_2\text{O}_3^*$ в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1100, 1250 та 1500 °C



а – 80 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Dy_2O_3 (A^*); б – 75 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Dy_2O_3 (A^*+B); в – 65 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Dy_2O_3 (B); г – 35 мол. % La_2O_3 –65 мол. % Dy_2O_3 ($B + C$); д – 10 мол. % La_2O_3 –90 мол. % Dy_2O_3 (C);

Рисунок 3.12 – Дифрактограми зразків системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після термообробки при 1250 °C

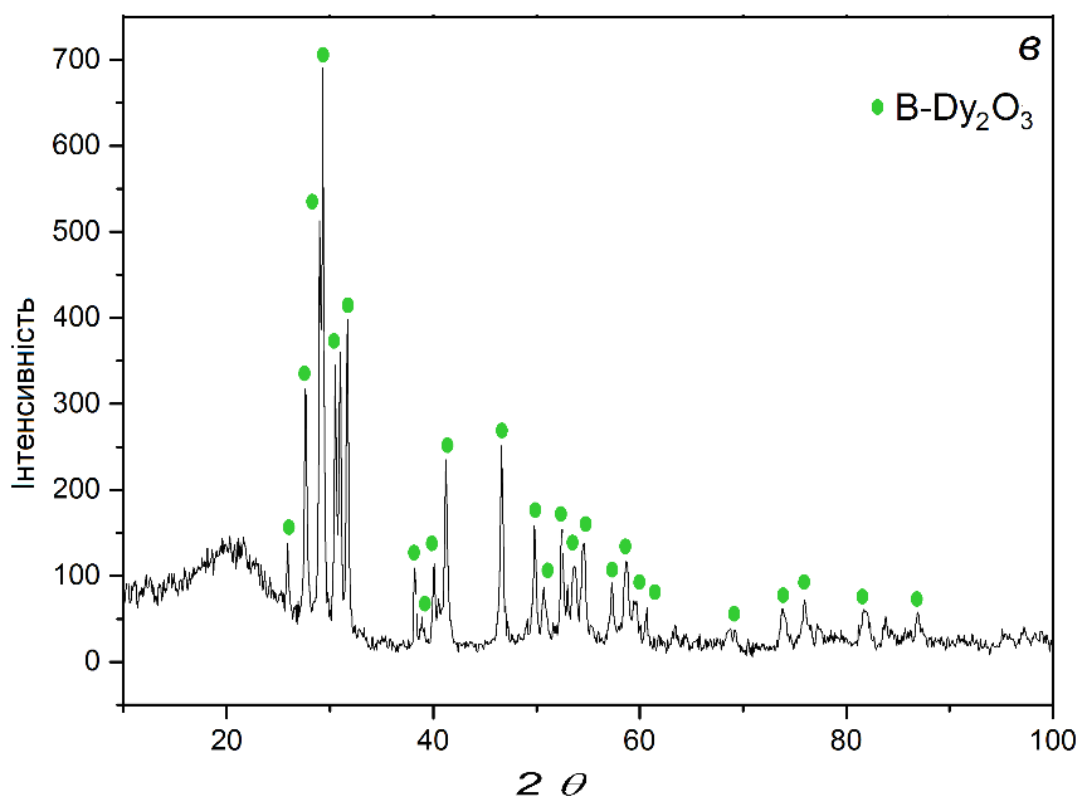
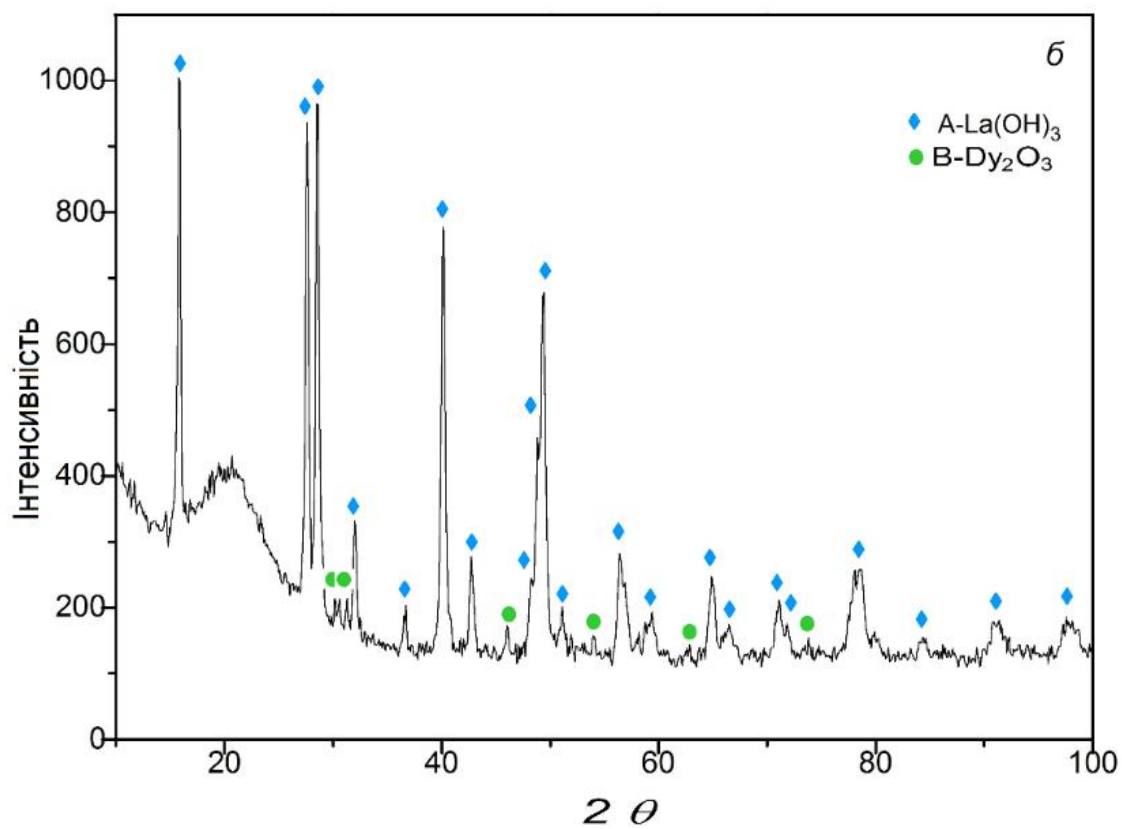


Рисунок 3.12, аркуш 2

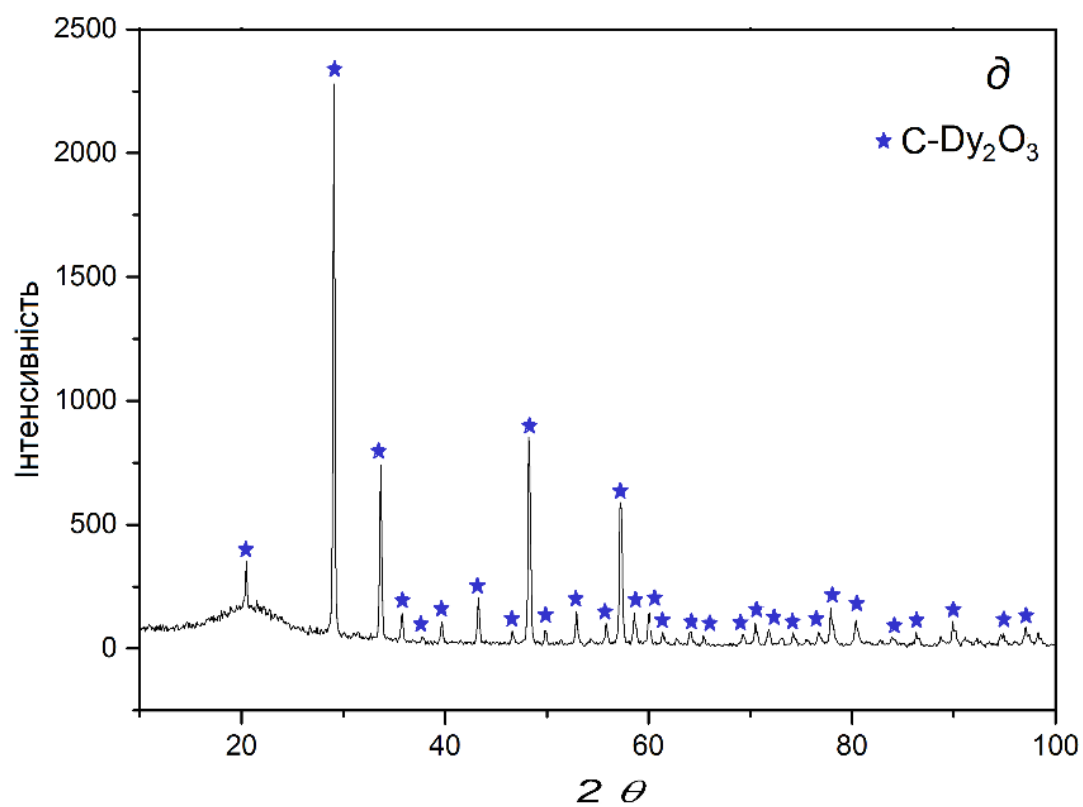
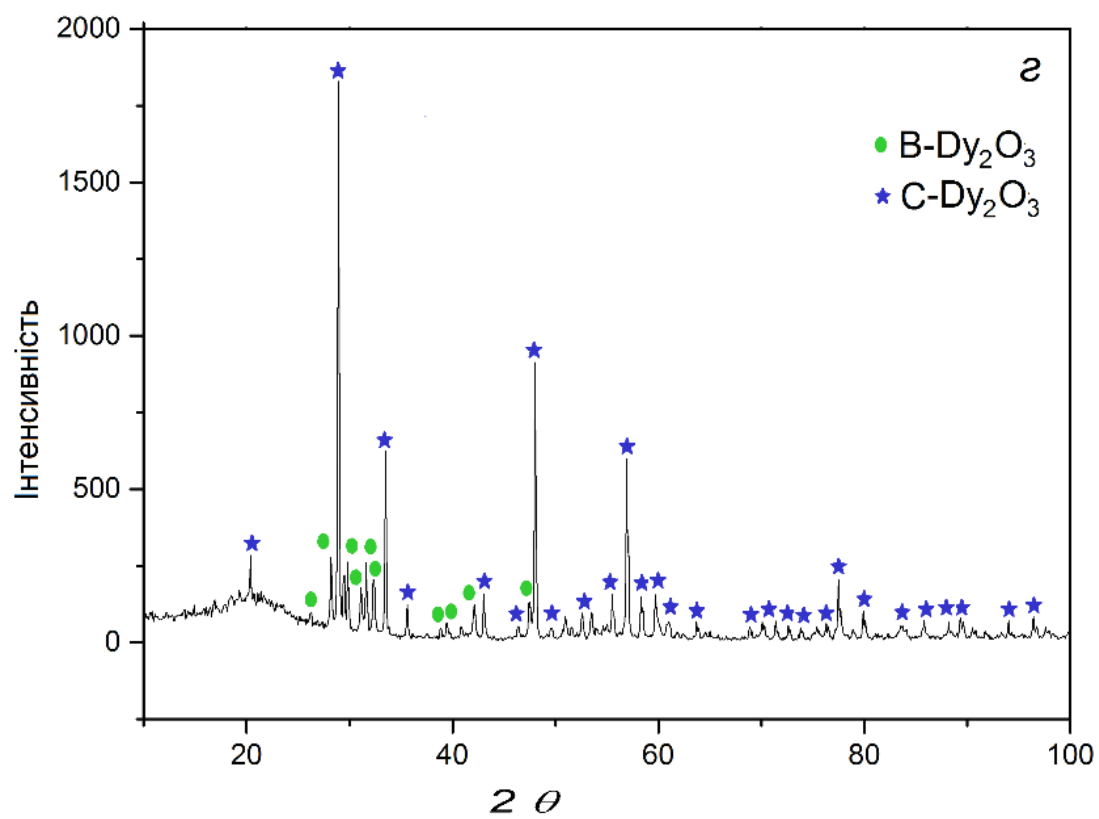


Рисунок 3.12, аркуш 3

Таблиця 3.3 – Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С, 80 год.

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|--|
| La ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | | <C> | <A>* | | | | | | | |
| | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> | |
| 100 | 0 | <A>* | — | 0.6523 | 0.3855 | 0,5909 | — | — | — | — | |
| 95 | 5 | <A>* | — | 0.6530 | 0.3853 | 0.5900 | — | — | — | — | |
| 90 | 10 | <A>* | — | 0.6496 | 0.3821 | 0.5882 | — | — | — | — | |
| 85 | 15 | <A>* | — | 0.6480 | 0.3805 | 0.5872 | — | — | — | — | |
| 80 | 20 | <A>* | — | 0.6465 | 0.3776 | 0.5840 | — | — | — | — | |
| 75 | 25 | <A>* | — | 0.6456 | 0.3768 | 0.5836 | — | — | — | — | |
| 70 | 30 | <A>* | — | 0.6432 | 0.3750 | 0.5830 | — | — | — | — | |
| 65 | 35 | <A>* | — | 0.6418 | 0.3738 | 0.5825 | — | — | — | — | |
| 60 | 40 | <A>*+ | — | 0.6400 | 0.3724 | 0.5819 | 1.4122 | 0.3654 | 0.8745 | 98.92 | |
| 55 | 45 | | — | — | — | — | 1.4130 | 0.3664 | 0.8751 | 95.80 | |
| 50 | 50 | | — | — | — | — | 1.3148 | 0.3593 | 0.8953 | 95.46 | |
| 45 | 55 | | — | — | — | — | 1.4590 | 0.3550 | 0.9531 | 95.17 | |
| 40 | 60 | | — | — | — | — | 1.4599 | 0.3559 | 0.9540 | 94.19 | |
| 35 | 65 | | — | — | — | — | 1.4781 | 0.3584 | 0.8839 | 95.00 | |
| 30 | 70 | | — | — | — | — | 1.4790 | 0.3593 | 0.8848 | 93.22 | |
| 25 | 75 | +<C> | 1.0743 | — | — | — | 1.4780 | 0.3580 | 0.8818 | 94.40 | |
| 20 | 80 | +<C> | 1.0741 | — | — | — | 1.4772 | 0.3572 | 0.8810 | 92.53 | |
| 15 | 85 | <C> | 1.0736 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 10 | 90 | <C> | 1.0709 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 5 | 95 | <C> | 1.0677 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 0 | 100 | <C> | 1.0639 | — | — | — | — | — | — | — | |

Таблиця 3.4 – Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після випалу зразків $1250\text{ }^\circ\text{C}$, 7800 год

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| La ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | | <C> | <A>* | | | | | | |
| | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> |
| 100 | 0 | <A>* | — | 0.6523 | 0.3855 | 0.5909 | — | — | — | — |
| 95 | 5 | <A>* | — | 0.6520 | 0.3834 | 0.5880 | — | — | — | — |
| 90 | 10 | <A>* | — | 0.6497 | 0.3815 | 0.5872 | — | — | — | — |
| 85 | 15 | <A>* | — | 0.6479 | 0.3803 | 0.5871 | — | — | — | — |
| 80 | 20 | <A>* | — | 0.6462 | 0.3793 | 0.5870 | — | — | — | — |
| 75 | 25 | <A>*+ | — | 0.6454 | 0.3758 | 0.5822 | — | — | — | — |
| 70 | 30 | | — | — | — | — | 1.2760 | 0.3584 | 0.9071 | 106.5 |
| 65 | 35 | | — | — | — | — | 1.3121 | 0.3629 | 0.9058 | 95.44 |
| 60 | 40 | | — | — | — | — | 1.3125 | 0.3616 | 0.89018 | 95.40 |
| 55 | 45 | | — | — | — | — | 1.3137 | 0.3607 | 0.9016 | 95.87 |
| 50 | 50 | | — | — | — | — | 1.3108 | 0.3593 | 0.8953 | 95.46 |
| 45 | 55 | | — | — | — | — | 1.2951 | 0.3583 | 0.8939 | 95.27 |
| 40 | 60 | | — | — | — | — | 1.2985 | 0.3560 | 0.8864 | 95.20 |
| 35 | 65 | +<C> | — | — | — | — | 1.2992 | 0.3567 | 0.8871 | 95.06 |
| 30 | 70 | +<C> | 1.0731 | — | — | — | 1.2900 | 0.3557 | 0.8859 | 94.91 |
| 25 | 75 | +<C> | 1.0722 | — | — | — | 1.2974 | 0.3559 | 0.8859 | 94.46 |
| 20 | 80 | +<C> | 1.0728 | — | — | — | — | — | — | — |
| 15 | 85 | +<C> | 1.0731 | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 90 | <C> | 1.0705 | — | — | — | — | — | — | — |
| 5 | 95 | <C> | 1.0676 | — | — | — | — | — | — | — |
| 0 | 100 | <C> | 1.0639 | — | — | — | — | — | — | — |

Таблиця 3.5 – Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після випалу зразків 1100 °С, 10000 год

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|--|
| La ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | | <C> | <A>* | | | | | | | |
| | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> | |
| 100 | 0 | <A>* | — | 0.6523 | 0.3855 | 0,5909 | — | — | — | — | |
| 95 | 5 | <A>* | — | 0.6508 | 0.3827 | 0.5880 | — | — | — | — | |
| 90 | 10 | <A>* | — | 0.6495 | 0.3802 | 0.5854 | — | — | — | — | |
| 85 | 15 | <A>* | — | 0.6478 | 0.3800 | 0.5866 | — | — | — | — | |
| 80 | 20 | <A>*+ | — | 0.6477 | 0.3799 | 0.5865 | — | — | — | — | |
| 75 | 25 | <A>*+ | — | 0.6484 | 0.3786 | 0.5839 | — | — | — | — | |
| 70 | 30 | <A>*+ | — | 0.6476 | 0.3778 | 0.5836 | 1.3785 | 0.3442 | 0.8937 | 96.81 | |
| 65 | 35 | <A>*+ | — | 0.6478 | 0.3780 | 0.5835 | 1.3524 | 0.3591 | 0.8508 | 96.06 | |
| 60 | 40 | | — | — | — | — | 1.4429 | 0.3632 | 0.8753 | 101.64 | |
| 55 | 45 | | — | — | — | — | 1.4420 | 0.3638 | 0.8710 | 102.15 | |
| 50 | 50 | | — | — | — | — | 1.4333 | 0.3685 | 0.8639 | 102.51 | |
| 45 | 55 | | — | — | — | — | 1.4420 | 0.3630 | 0.8648 | 102.61 | |
| 40 | 60 | +<C> | — | — | — | — | 1.4467 | 0.3651 | 0.8626 | 104.16 | |
| 35 | 65 | +<C> | 1.0699 | — | — | — | 1.3975 | 0.3562 | 0.8682 | 92.13 | |
| 30 | 70 | +<C> | 1.0702 | — | — | — | 1.3364 | 0.3461 | 0.9644 | 98.38 | |
| 25 | 75 | +<C> | 1.0700 | — | — | — | 1.2941 | 0.3709 | 0.8714 | 96.93 | |
| 20 | 80 | +<C> | 1.0704 | — | — | — | 1.4680 | 0.3484 | 0.8688 | 89.37 | |
| 15 | 85 | +<C> | 1.0702 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 10 | 90 | +<C> | 1.0698 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 5 | 95 | <C> | 1.0669 | — | — | — | — | — | — | — | |
| 0 | 100 | <C> | 1.0639 | — | — | — | — | — | — | — | |

Таким чином, з використанням даних [80] та одержаних результатів побудовано повну діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 1000–2400°C. Для цієї системи характерно утворення твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклінної В-модифікації Dy_2O_3 утворюються при температурі ≤ 1800 °С. З пониженням температури спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі.

3.4 Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500 °С

Встановлено, що в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500 °С утворюються три типи твердих розчинів: на основі гексагональної модифікації А- La_2O_3 , а також моноклінної модифікації В- Ho_2O_3 та кубічної модифікації С- Ho_2O_3 які розділені двофазними полями (А+В) і (В+С), відповідно (рис.3.13).

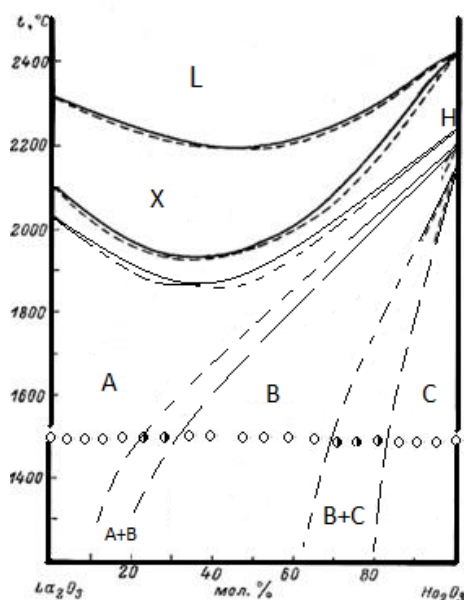


Рисунок 3.13 – Діаграма стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при – 1500 °С за даними експерименту та вище 1600 °С за даними [80]

Вихідний хімічний та фазовий склад зразків після термообробки при 1500 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при вказаній температурі, наведені в таблиці 3.6.

При 1500 °С межа існування області гомогенності гексагональних твердих розчинів на основі оксиду лантану визначена складами 20 мол. % Ho_2O_3 (однофазний $\langle A \rangle^*$) та 25 мол. % Ho_2O_3 (двофазний $\langle A \rangle^* + \langle B \rangle$).

З концентраційної залежності параметрів елементарних комірок встановлено, що розчинність оксиду лантану в моноклінній В-модифікації оксиду голімію становить ~ 23 мол. % при 1500 °С (рис. 3.14). При зміні кількості легуючої домішки спостерігається зменшення параметрів елементарної комірки твердого розчину на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ від $a = 0.6529$ нм, $c = 0.3857$ нм для чистого La_2O_3^* до $a = 0.6469$ нм, $c = 0.3799$ нм для граничного складу твердого розчину, що містить 80 мол. % La_2O_3 .

Межі області гомогенності В- Ho_2O_3 визначено складами 30-35 та 65-70 мол. % Ho_2O_3 . Для зазначених твердих розчинів спостерігається збільшення параметрів елементарної комірки від $a = 1.3278$ нм, $b = 0.4340$ нм, $c = 0.8441$ нм, $\beta = 105.8$ для гетерогенного складу (В+С), що містить 20 мол. % La_2O_3 –80 мол. % Ho_2O_3 до $a = 1.4042$ нм, $b = 0.3570$ нм, $c = 0.8529$ нм, $\beta = 95.94$ для граничного складу твердого розчину складу 35 мол. % La_2O_3 –65 мол. % Ho_2O_3 та до $a = 1.5216$ нм, $b = 0.3647$ нм, $c = 0.8786$ нм, $\beta = 104.8$ для гетерогенного складу (А+В), що містить 70 мол. % La_2O_3 .

Встановлено, що область гомогенності твердого розчину С простягається від 100 до 82 мол. % Ho_2O_3 (рис. 3.15). Періоди кристалічної ґратки збільшуються при легуванні La_2O_3 від $a = 1.0598$ нм (100 % Ho_2O_3) до $a = 1.0681$ нм для гетерогенного складу (В+С), що містить 20 мол. % La_2O_3 –80 мол. % Ho_2O_3 . Збільшення параметрів елементарної комірки кубічних твердих розчинів пов'язано з заміщенням іону Ho^{3+} іоном більшого розміру La^{3+} .

Таблиця 3.6 – Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ після випалу зразків $1500\text{ }^\circ\text{C}$, 80 год

| Хімічний склад, мол. % | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------|----------|------------|----------|----------|----------|----------|
| La ₂ O ₃ | Ho ₂ O ₃ | | <C> | <A>* | | | | | | |
| | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> | <i>c/a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> |
| 100 | 0 | <A>* | — | 0.6523 | 0.3855 | 0.5909 | — | — | — | — |
| 95 | 5 | <A>* | — | 0.6510 | 0.3819 | 0.5866 | — | — | — | — |
| 90 | 10 | <A>* | — | 0.6494 | 0.3805 | 0.5860 | — | — | — | — |
| 85 | 15 | <A>* | — | 0.6484 | 0.3794 | 0.5851 | — | — | — | — |
| 80 | 20 | <A>* | — | 0.6469 | 0.3783 | 0.5849 | — | — | — | — |
| 75 | 25 | <A>*+ | — | 0.6462 | 0.3799 | 0.5879 | 1.5607 | 0.3556 | 0.8705 | 104.2 |
| 70 | 30 | <A>*+ | — | 0.6461 | 0.3798 | 0.5879 | 1.5216 | 0.3647 | 0.8786 | 104.8 |
| 65 | 35 | | — | — | — | — | 1.5007 | 0.3556 | 0.8705 | 104.2 |
| 60 | 40 | | — | — | — | — | 1.4653 | 0.3564 | 0.9009 | 105.4 |
| 55 | 45 | | — | — | — | — | 1.4599 | 0.3559 | 0.9540 | 94.19 |
| 50 | 50 | | — | — | — | — | 1.4546 | 0.3527 | 0.8823 | 105.7 |
| 45 | 55 | | — | — | — | — | 1.4590 | 0.3550 | 0.9531 | 95.17 |
| 40 | 60 | | — | — | — | — | 1.4352 | 0.3570 | 0.8996 | 99.47 |
| 35 | 65 | | — | — | — | — | 1.4042 | 0.3570 | 0.8529 | 95.94 |
| 30 | 70 | +<C> | 1.0681 | — | — | — | 1.3331 | 0.4297 | 0.8454 | 105.3 |
| 25 | 75 | +<C> | 1.0683 | — | — | — | 1.3318 | 0.4284 | 0.8465 | 105.1 |
| 20 | 80 | +<C> | 1.0681 | — | — | — | 1.3278 | 0.4340 | 0.8441 | 105.8 |
| 15 | 85 | <C> | 1.0665 | — | — | — | — | — | — | — |
| 10 | 90 | <C> | 1.0644 | — | — | — | — | — | — | — |
| 5 | 95 | <C> | 1.0624 | — | — | — | — | — | — | — |
| 0 | 100 | <C> | 1.0598 | — | — | — | — | — | — | — |

На рис. 3.16 представлено мікроструктури, що характеризують кубічні тверді розчини С-типу. З представлених результатів слідує що зі збільшенням кількості легуючої домішки (La_2O_3) кількість та розмір пор в структурі $\text{C}-\text{Ho}_2\text{O}_3$ зменшується. Мікроструктура гетерогенного зразка (В+С), що містить 25 мол. % La_2O_3 –75 мол. % Ho_2O_3 характеризується наявністю двох фаз, що рівномірно розподілені по поверхні. Світла фаза належить містити більшу кількість пор та була ідентифікована як $\text{C}-\text{Ho}_2\text{O}_3$. Темна фаза належить твердому розчину з моноклінною структурою В- Ho_2O_3 .

На рис. 3.17 представлено результати РФА. З представлених результатів можливо прослідити зміну дифракційних спектрів зі збільшенням легуючої домішки (Ho_2O_3).

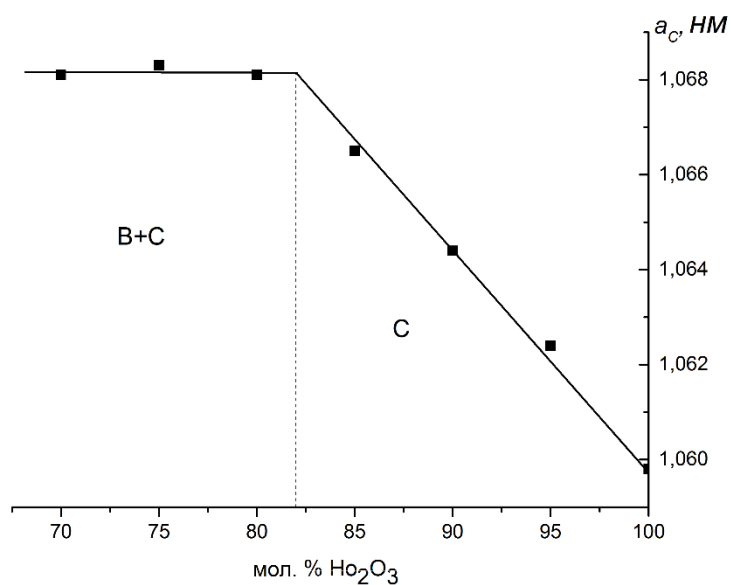


Рисунок 3.14 – Концентраційна залежність параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину на основі $\text{C}-\text{Ho}_2\text{O}_3$ в системі La_2O_3 – Ho_2O_3 після термообробки зразків при 1500 °C

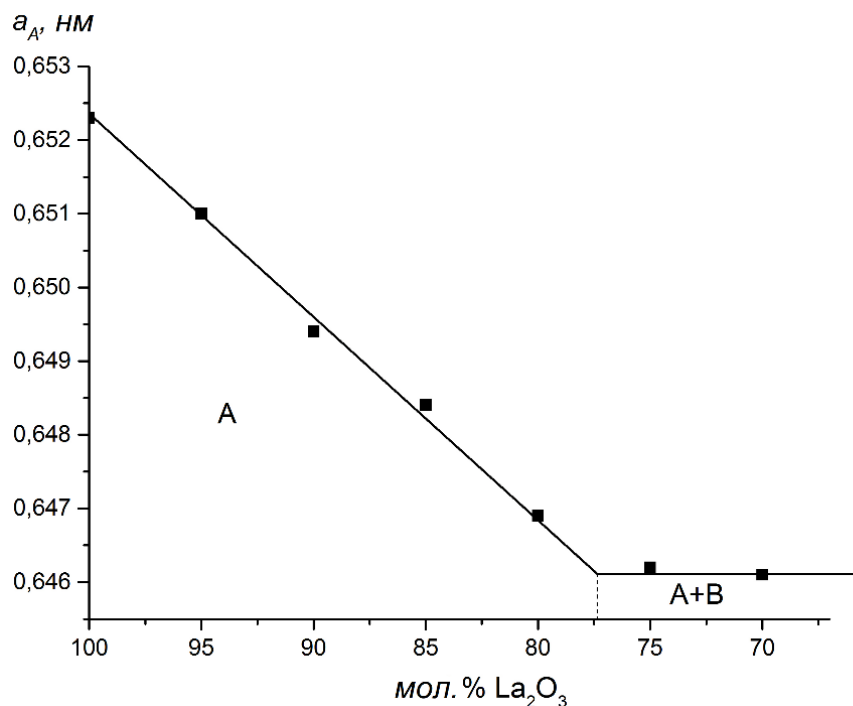
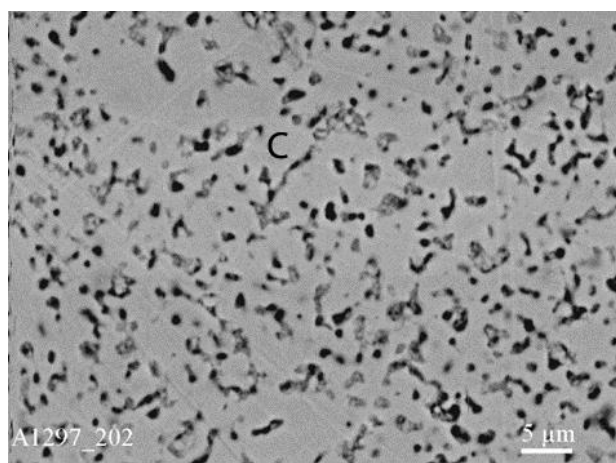
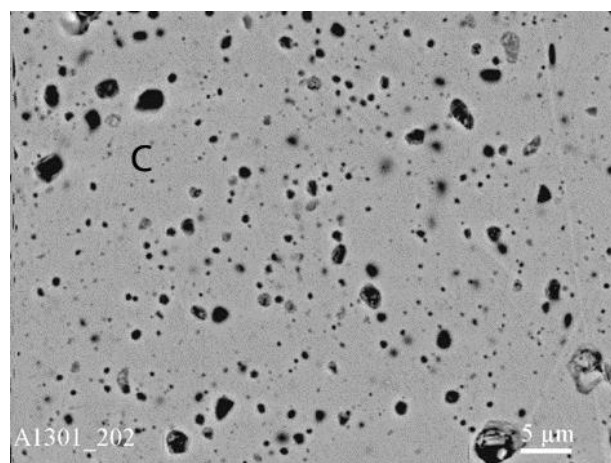
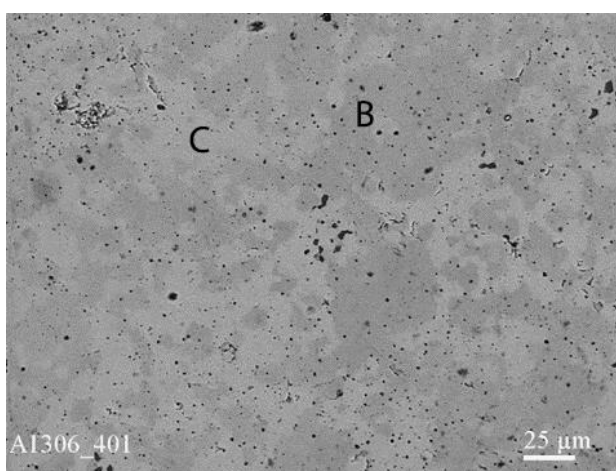
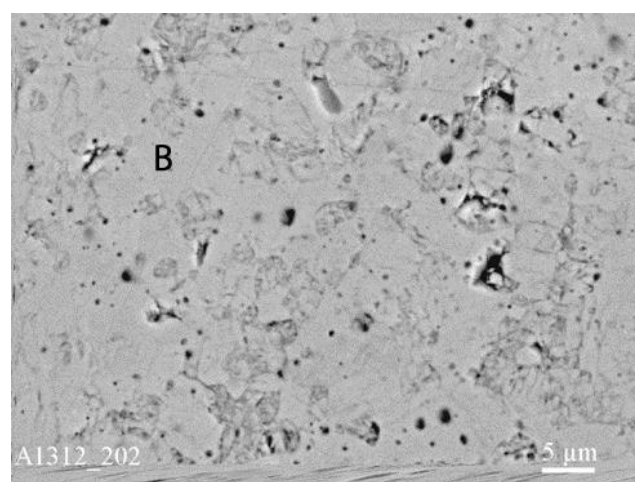


Рисунок 3.15 – Концентраційна залежність параметру елементарної комірки твердого розчину на основі $\text{A}^*\text{-La}_2\text{O}_3$ в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1500 °С

Отже з використання довідникових даних [80] та результатів даного дослідження побудовано повну діаграму стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються неперервні тверді розчини на основі високотемпературних кубічної (X) та гексагональної (H) модифікацій оксидів РЗЕ, а також гексагональної $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$. Крім того спостерігається утворення твердих розчинів на основі моноклінної і кубічної модифікації оксидів РЗЕ, що характеризуються обмеженою розчинністю. З пониженням температури спостерігається розширення областей гомогенності твердих розчинів С та В-типу, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів. Зі зменшенням іонного радіусу оксидів РЗЕ спостерігається розширення області гомогенності твердих розчинів А- La_2O_3 .

*a**б**в**г*

a – 100 мол. % Ho_2O_3 (C); *б* – 15 мол. % La_2O_3 –8.5 мол. % Ho_2O_3 (C); *в* – 25 мол. % La_2O_3 –75 мол. % Ho_2O_3 (B+C); *г* – 35 мол. % La_2O_3 – 65 мол. % Ho_2O_3 (B);

Рисунок 3.16 – Мікроструктура у відбитих електронах зразків в системі

La_2O_3 – Ho_2O_3 після термообробки при 1500 °C

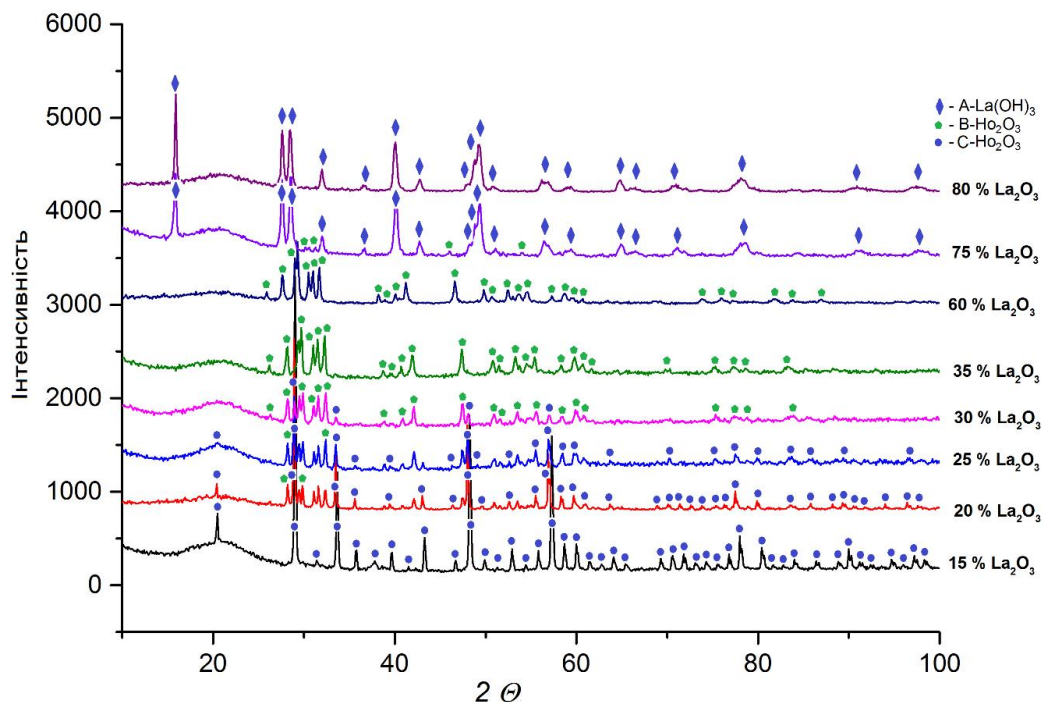


Рисунок 3.17 – Дифрактограми зразків системи La_2O_3 – Ho_2O_3 після термообробки при 1500 °C

3.5 Висновки до розділу

Експериментальні дані, представлені у цьому розділі, опубліковано у [110–112, 114, 116–119, 121–125].

1. З використанням методу електронної мікроскопії та рентгенофазового аналізу проведено дослідження фазових рівноваг у подвійних CeO_2 – Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), La_2O_3 – Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Dy}, \text{Ho}$), системах. Побудовано фрагменти двох діаграм стану та дві повні діаграми стану подвійних систем. Утворення нових фаз у всіх досліджених системах не відбувається.

2. Встановлено, що в системі CeO_2 – Nd_2O_3 утворюються три типи твердих розчинів: гексагональної A- Nd_2O_3 та двох кубічних (F- CeO_2 , C- Nd_2O_3). Визначено, межі області гомогенності твердих розчинів: A-

Nd_2O_3 (100–95 мол. % Nd_2O_3 та С- Nd_2O_3 (65–40 мол. % Nd_2O_3), F- CeO_2 (30–0 мол. % CeO_2)

3. Встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1500–600 °С утворюються дві кубічні фази С- Ho_2O_3 та F- CeO_2 . Гранична розчинність Ho_2O_3 в CeO_2 становить 24, 18 та 12 мол.% за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно. Розчинність CeO_2 в С- Ho_2O_3 становить 25, 20 та 15 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно.

4. З використанням результатів, що містяться в літературних джерелах побудовано повну діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 2400–1000 °С. Для цієї системи характерно утворення твердих розчинів на основі А, В і С фаз. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклинної В-модифікації Dy_2O_3 утворюються при температурі ≤ 1800 °С. З пониженням температури спостерігається звуження всіх областей гомогенності.

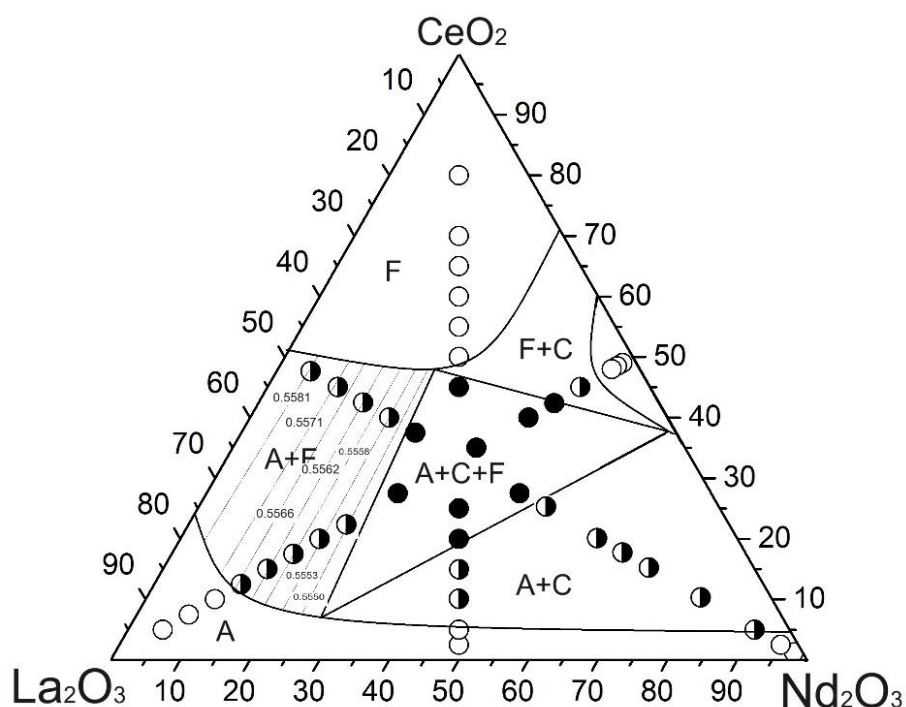
5. За допомогою даних, що містяться в літературних джерелах побудовано повну діаграму стану подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$. Спостерігається утворення твердих розчинів на основі моноклинної і кубічної модифікації оксидів РЗЕ, що характеризуються обмеженою розчинністю. З пониженням температури спостерігається розширення областей гомогенності твердих розчинів С та В-типу, що пов'язано з поліморфізмом вихідних компонентів. Зі зменшенням іонного радіусу оксидів РЗЕ спостерігається розширення області гомогенності твердих розчинів А- La_2O_3 .

РОЗДІЛ 4 ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНИХ СИСТЕМАХ

$\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Dy, Ho, Yb}$)

4.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500°C

В результаті проведеного дослідження було побудовано ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500°C (рис. 4.1). В таблиці 4.1 наведено вихідні хімічні, а також фазові склади зразків дослідженої системи, після термообробки за 1500°C в атмосфері повітря.



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рисунок 4.1 – Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500°C . На конодах вказані параметри елементарних комірок (нм) значення a_F

Встановлено, що при обраних умовах термообробки утворення нових фаз в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °C не спостерігалось. В дослідженій системі в рівновагах беруть участь кубічні фази F- CeO_2 та C- Ln_2O_3 і гексагональна A- Ln_2O_3 .

Визначення положення границь фазових полів проводили за даними концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок утворених твердих розчинів (рис. 4.2–4.3).

Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту. Встановлено, що при зміні кількості легуючих домішок параметри елементарної комірки F- CeO_2 змінюються від $a = 0.5409$ нм для нелегованого діоксиду церію до $a = 0.5544$ нм для трифазного зразка (A+C+F), що містить 45 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Nd_2O_3 вздовж променю CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Nd_2O_3) (рис. 4.2) та від $a = 0.5566$ нм для двофазного зразка (A+F) складу 12.5 мол. % CeO_2 –75 мол. % La_2O_3 –12.5 мол. % Nd_2O_3 до $a = 0.5542$ нм для трифазного зразка (A+C+F), що містить 22.5 мол. % CeO_2 –55 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Nd_2O_3 вздовж перерізу La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Nd_2O_3) та від $a = 0.5581$ нм для двофазного зразка (A+F) складу 47.5 мол. % CeO_2 –47.5 мол. % La_2O_3 –5 мол. % Nd_2O_3 до $a = 0.5546$ нм трифазного зразка (A+C+F), що містить 37.5 мол. % CeO_2 –37.5 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Nd_2O_3 вздовж перерізу Nd_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3) (рис. 4.3). Отже, при збільшенні кількості легуючої домішки параметри елементарних комірок збільшуються в зв'язку з тим, що відбувається заміщення іонів Ce^{4+} (іонний радіус 0.090 нм) на іони La^{3+} та Nd^{3+} (іонний радіус 0.114 та 0.104 нм, відповідно). Враховуючи те, що область гомогенності кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту направлена в сторону граничної подвійної системи, напевно, відбувається рівноцінне заміщення іонів Ce^{4+} на іони La^{3+} та Nd^{3+} . На рисунку 4.4 ж представлено мікроструктуру зразка, що розташований в області гомогенності F- CeO_2 .

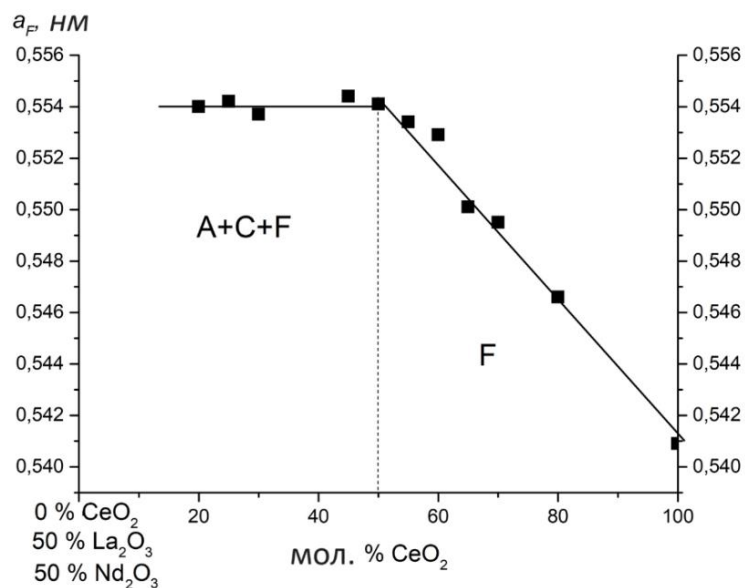


Рисунок 4.2 – Концентраційна залежність параметру a елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу флюориту F-CeO₂ у промені CeO₂–(50 мол. % La₂O₃–50 мол. % Nd₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Nd₂O₃ після термообробки зразків при 1500 °C

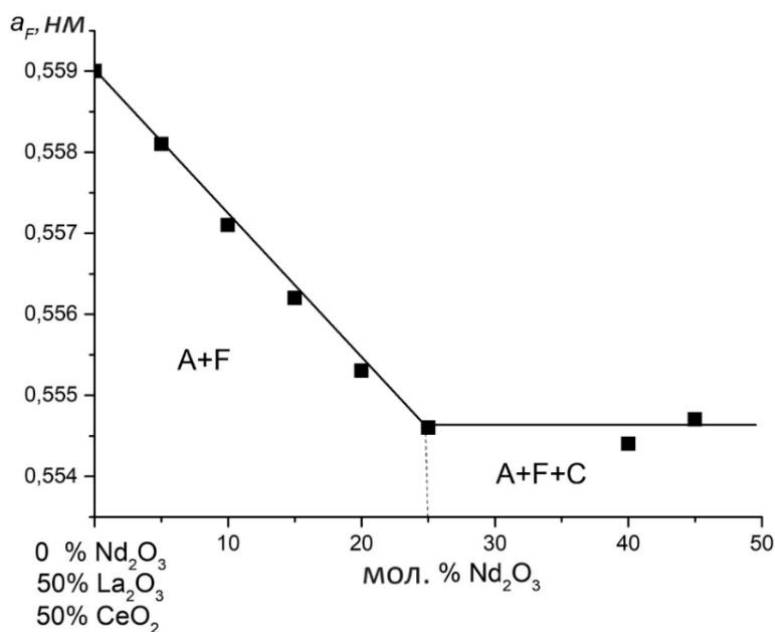


Рисунок 4.3 – Концентраційна залежність параметру a елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу флюориту F-CeO₂ у промені Nd₂O₃–(50 мол. % CeO₂–50 мол. % La₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Nd₂O₃ після термообробки зразків при 1500 °C

В системі утворюється вузька область гомогенності на основі кубічних твердих розчинів С-типу яка розташована вздовж граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$. Гранична розчинність La_2O_3 в С-фазі становить 7 мол. % вздовж перерізу $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% CeO}_2\text{--}50 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3)$. Мікроструктура зразка, що відповідає зазначеній області гомогенності та містить 48 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}4 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3\text{--}48 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3$ представлена на рис. 4.4 д. На рисунку 4.4 є представлено мікроструктуру зразка, що відповідає двофазній області (F+C), матрицю якого становить кубічний твердий розчин типу флюориту з включеннями кубічної С-фази, в значно меншій кількості.

Вздовж граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі гексагональної модифікації оксидів лантаноїдів. Зі збільшення концентрації оксиду неодиму розчинність CeO_2 у фазі зменшується, що пов'язано з будовою граничних подвійних систем. Гранична розчинність CeO_2 в А-фазі становить 5 мол. % вздовж перерізу $\text{CeO}_2\text{--}(50 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3)$ та 11 мол. % вздовж перерізу $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% CeO}_2\text{--}50 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3)$. Твердий розчин А перебуває у рівновагах з фазами F- CeO_2 та C- Ln_2O_3 . В зразках які містять значну кількість La_2O_3 та Nd_2O_3 повинні утворюватися тверді розчини на основі гексагональної А-модифікації оксидів лантаноїдів, однак оксиди лантану та неодиму схильні до гідратації на повітрі і, як наслідок, до утворення гідроксидів $\text{La}(\text{OH})_3$ та $\text{Nd}(\text{OH})_3$. Параметри елементарної комірки $\text{Ln}(\text{OH})_3$ змінюються від $a = 0.6431 \text{ нм}$, $c = 0.3724 \text{ нм}$, $c/a = 0.579$ при складі 1.25 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}1.25 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3\text{--}97.5 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3$ до $a = 0.6424 \text{ нм}$, $c = 0.3728 \text{ нм}$, $c/a = 0.580$ для двофазного (A+C) зразка, що містить 5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}5 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3\text{--}90 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3$ та до $a = 0.6429 \text{ нм}$, $c = 0.3776 \text{ нм}$, $c/a = 0.587$ для трифазного зразка (A+C+F) складу 27.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}27.5 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3\text{--}45 \text{ мол. \% Nd}_2\text{O}_3$ вздовж перерізу $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% CeO}_2\text{--}50 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3)$.

Таблиця 4.1 – Хімічний і фазовий склади системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків за 1500 °С протягом 80 год. (за даними РФА та СЕМ)

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|---|--|---------------------|---------------------|--------|-------|
| CeO_2 | La_2O_3 | Nd_2O_3 | | $\langle C \rangle$ | $\langle F \rangle$ | $\langle A \rangle$ | | |
| | | | | a | a | a | c | c/a |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Переріз CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50мол.% Nd_2O_3) | | | | | | | | |
| 2.5 | 48.75 | 48.75 | $\langle A^* \rangle$ | – | – | 0.6452 | 0.3780 | 0.586 |
| 5 | 47.5 | 47.5 | $\langle A^* \rangle$ | – | – | 0.6470 | 0.3774 | 0.583 |
| 10 | 45 | 45 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | – | – | 0.6473 | 0.3788 | 0.585 |
| 15 | 42.5 | 42.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | – | 1.1100 | 0.6411 | 0.3809 | 0.594 |
| 20 | 40 | 40 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5540 | 1.1092 | 0.6428 | 0.3746 | 0.582 |
| 25 | 37.5 | 37.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5542 | 1.1094 | 0.6418 | 0.3724 | 0.580 |
| 30 | 35 | 35 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5537 | 1.1096 | 0.6438 | 0.3787 | 0.588 |
| 45 | 27.5 | 27.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5544 | 1.1094 | – | – | – |
| 50 | 25 | 25 | $\langle F \rangle$ | 0.5541 | – | – | – | – |
| 55 | 22.5 | 22.5 | $\langle F \rangle$ | 0.5534 | – | – | – | – |
| 60 | 20 | 20 | $\langle F \rangle$ | 0.5529 | – | – | – | – |
| 65 | 17.5 | 17.5 | $\langle F \rangle$ | 0.5501 | – | – | – | – |
| 70 | 15 | 15 | $\langle F \rangle$ | 0.5495 | – | – | – | – |
| 80 | 10 | 10 | $\langle F \rangle$ | 0.5466 | – | – | – | – |
| Переріз La_2O_3 –(50 мол. CeO_2 %–50мол.% Nd_2O_3) | | | | | | | | |
| 49 | 2 | 49 | $\langle C \rangle$ | – | 1.0996 | – | – | – |
| 48.5 | 3 | 48.5 | $\langle C \rangle$ | – | 1.0991 | – | – | – |
| 48 | 4 | 48 | $\langle C \rangle$ | – | 1.1089 | – | – | – |
| 45 | 10 | 45 | $\langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5540 | 1.1043 | – | – | – |
| 42.5 | 15 | 42.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5544 | 1.1043 | – | – | – |
| 40 | 20 | 40 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5543 | 1.1059 | – | – | – |
| 37.5 | 25 | 37.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5545 | 1.1011 | | | |
| 35 | 30 | 35 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5546 | 1.1098 | | | |
| 30 | 40 | 30 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5543 | 1.1079 | 0.6377 | 0.3751 | 0.588 |

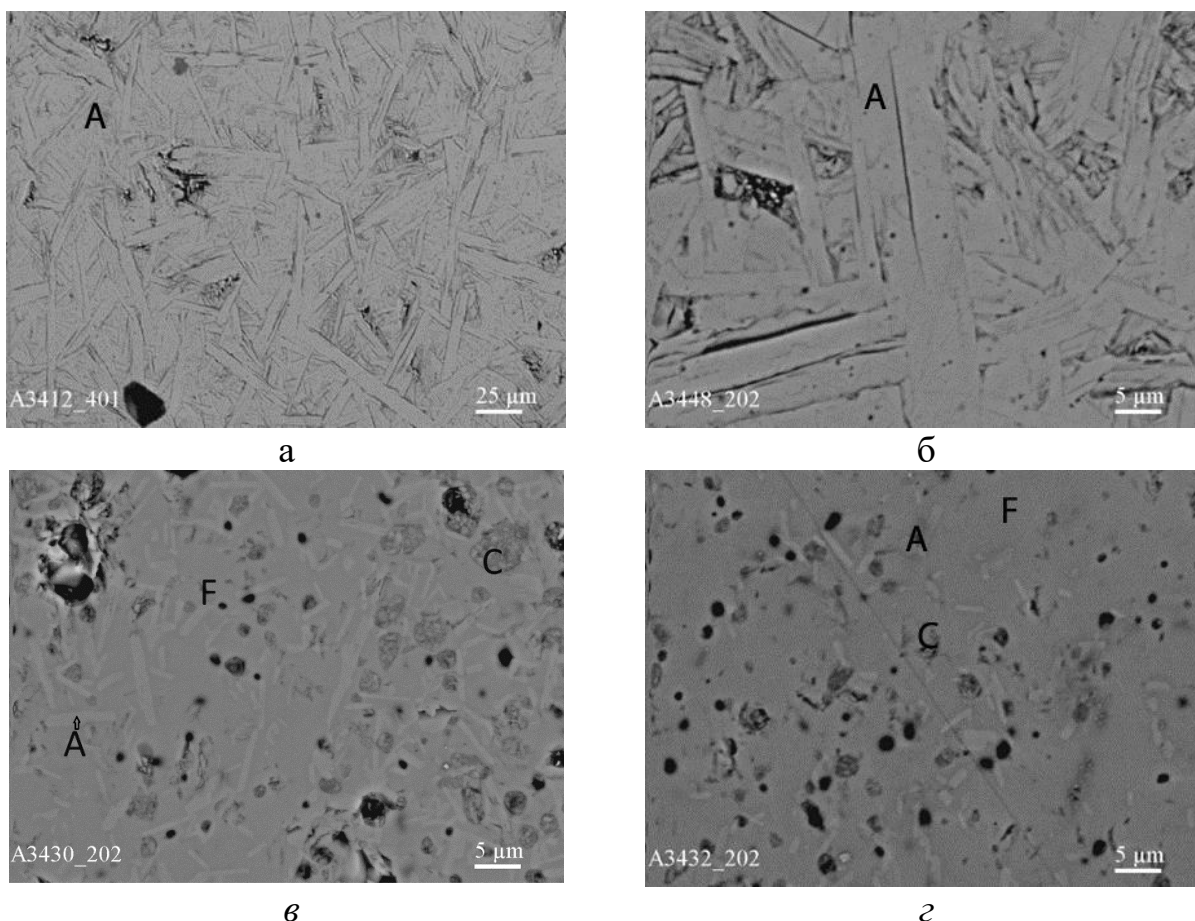
Продовження Таблиці 4.1

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--|------|------|---|--------|--------|--------|--------|-------|
| 27.5 | 45 | 27.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5542 | 1.1042 | 0.6437 | 0.3748 | 0.582 |
| 22.5 | 55 | 22.5 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5550 | — | 0.6475 | 0.3797 | 0.586 |
| 20 | 60 | 20 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5553 | — | 0.6478 | 0.3792 | 0.585 |
| 17.5 | 65 | 17.5 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5558 | — | 0.6502 | 0.3783 | 0.582 |
| 15 | 70 | 15 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5562 | — | 0.6525 | 0.3751 | 0.575 |
| 12.5 | 75 | 12.5 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5566 | — | 0.6538 | 0.3751 | 0.573 |
| 10 | 80 | 10 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | 0.6519 | 0.3772 | 0.578 |
| 7.5 | 85 | 7.5 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | 0.6515 | 0.3822 | 0.586 |
| 5 | 90 | 5 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | 0.6505 | 0.3841 | 0.590 |
| Переріз Nd_2O_3 –(50 мол. CeO_2 %–50мол.% La_2O_3) | | | | | | | | |
| 1.25 | 1.25 | 97.5 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | 0.6431 | 0.3724 | 0.579 |
| 2.5 | 2.5 | 95 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | 0.6432 | 0.3716 | 0.578 |
| 5 | 5 | 90 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6424 | 0.3728 | 0.580 |
| 6.25 | 6.25 | 87.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6441 | 0.3722 | 0.579 |
| 7.5 | 7.5 | 85 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6425 | 0.3739 | 0.582 |
| 8.75 | 8.75 | 82.5 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6439 | 0.3725 | 0.579 |
| 10 | 10 | 80 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6490 | 0.3703 | 0.571 |
| 15 | 15 | 70 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6447 | 0.3740 | 0.580 |
| 17.5 | 17.5 | 65 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6449 | 0.3744 | 0.581 |
| 20 | 20 | 60 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6429 | 0.3753 | 0.584 |
| 25 | 25 | 50 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | 0.6418 | 0.3772 | 0.588 |
| 27.5 | 27.5 | 45 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5547 | — | 0.6429 | 0.3776 | 0.587 |
| 30 | 30 | 40 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5544 | — | 0.6396 | 0.3733 | 0.583 |
| 37.5 | 37.5 | 25 | $\langle A^* \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5546 | — | 0.6415 | 0.3812 | 0.594 |
| 40 | 40 | 20 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5553 | — | — | — | — |
| 42.5 | 42.5 | 15 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5562 | — | — | — | — |
| 45 | 45 | 10 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5571 | — | — | — | — |
| 47.5 | 47.5 | 5 | $\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ | 0.5581 | — | — | — | — |

На рисунку 4.4 а, б представлено мікроструктуру зразка, що належить до області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ. Зазначена мікроструктура характеризується утворенням стержнеподібних зерен, що мають різну напрямленість. Мікроструктури зразків 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Nd_2O_3 та 45 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Nd_2O_3 характеризуються наявністю трьох структурних складових, що відрізняються за контрастом та морфологією (рис. 4.4 в, г). Світла стержнеподібна фаза відноситься до гексагональної структури $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$, матрицю складає кубічна фаза типу флюорити, фаза, що викришується відповідає кубічній фазі С (рис. 4.4 в, г).

Зразок складу 10 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Nd_2O_3 розташований в двофазній області (A+C) та характеризується наявністю двох структурних складових, що чітко розрізняються за контрастом та морфологією (рис. 4.4 є). Стержнеподібна фаза відповідає $\text{A-Ln}_2\text{O}_3$, фаза, що викришується – кубічним твердим розчинам С-типу.

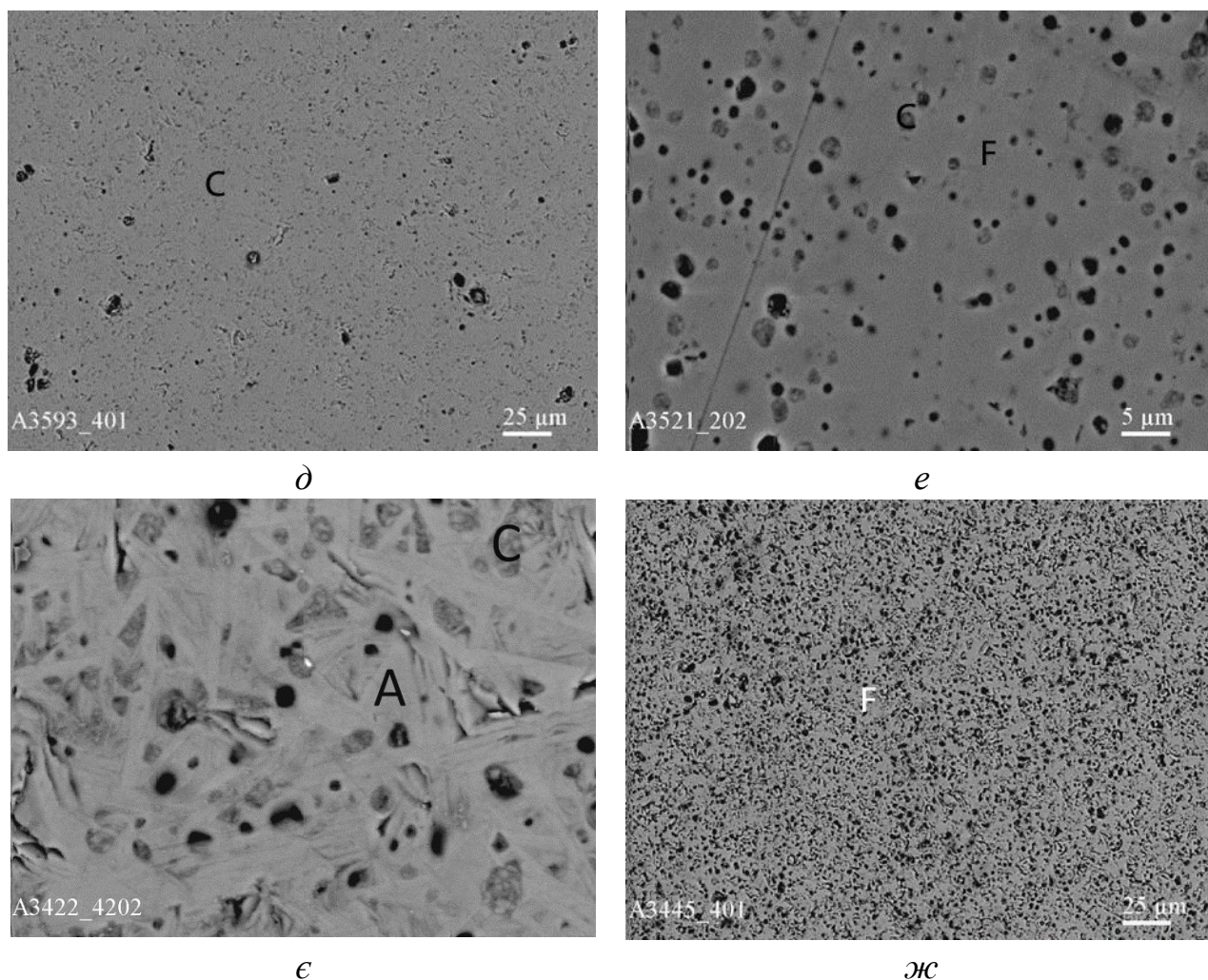
Отже, ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи CeO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 за температури 1500 °С характеризуються наявністю трьох двофазних областей (A+F, A+C, F+C) та однієї трифазної області (A+C+F).



а – 2.5 мол. % CeO_2 –48.75 мол. % La_2O_3 –48.75 мол. % Nd_2O_3 (A^*); б – 1.25 мол. % CeO_2 –1.25 мол. % La_2O_3 –97.5 мол. % Nd_2O_3 (A^*); в – 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Nd_2O_3 ($\text{A}^*+\text{F}+\text{C}$); г – 45 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Nd_2O_3 ($\text{A}^*+\text{F}+\text{C}$); сіра фаза – $\langle\text{F}\rangle$, зерна, що викришуються – $\langle\text{C}\rangle$, стержнеподібна – $\langle\text{A}^*\rangle$ і чорне – пори; д– 48 мол. % CeO_2 –4мол. % La_2O_3 –48 мол. % Nd_2O_3 (C); е- 45 мол. % CeO_2 –10мол. % La_2O_3 –45 мол. % Nd_2O_3 ($\text{C}+\text{F}$); сіра фаза – $\langle\text{F}\rangle$, темна фаза – $\langle\text{C}\rangle$, чорне – пори; є – 10 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Nd_2O_3 ($\text{A}+\text{C}$); сіра фаза – $\langle\text{A}^*\rangle$, викришені участки – $\langle\text{C}\rangle$, чорне – пори; ж - 80 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Nd_2O_3 (F)

Рисунок 4.4 – Мікроструктура у відбитих електронах зразків системи

CeO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 після термообробки при 1500 °С



аркуш 2, рисунок 4.4.

4.2 Фазові рівноваги у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100 °C

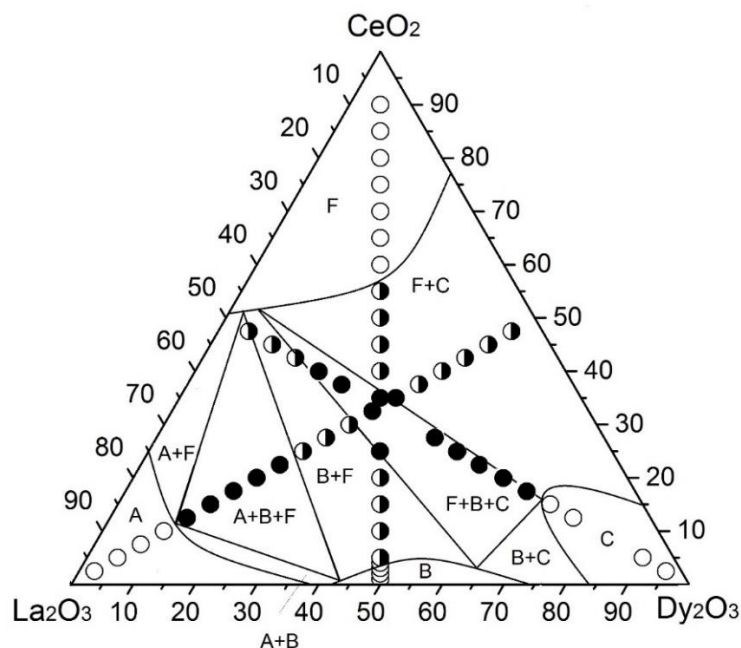
4.2.1 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 °C

Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 °C представлено на рис. 4.5. Хімічний та фазовий склади досліджених зразків, а також параметри елементарних комірок утворених фаз наведено в таблиці 4.2. При дослідженні фазових рівноваг даної системи

утворення нових фаз не спостерігалось. В системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500°C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$, гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікації Ln_2O_3 .

За допомогою концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок утворених фаз визначали положення меж фазових полів (рис. 4.6–4.11).

Встановлено, що найбільшу площу ізотермічного перерізу дослідженої системи займають тверді розчини кубічної структури F-CeO_2 та $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$. Область гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту направлена в область кута з великим вмістом оксиду диспрозію. Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу флюориту F-CeO_2 збільшуються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5472$ нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 55 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}22.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}22.5$ мол. % Dy_2O_3 та до $a = 0.5479$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 35 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}32.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}32.5$ мол. % Dy_2O_3 , а також до $a = 0.5486$ нм для гетерогенного складу (F+B), що містить 10 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}45$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}45$ мол. % Dy_2O_3 вздовж променя $\text{CeO}_2\text{--}(50$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$ мол. % $\text{Dy}_2\text{O}_3)$, (табл. 4.2, рис. 4.6). За перерізом $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}(50$ мол. % $\text{CeO}_2\text{--}50$ мол. % $\text{Dy}_2\text{O}_3)$ змінюються від $a = 0.5387$ нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 47.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}47.5$ мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5459$ нм для трифазного складу (F+C+B), що містить 35 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}30$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}35$ мол. % Dy_2O_3 , а також до $a = 0.5465$ нм для гетерогенного зразка (F+B) складу 27.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}45$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}27.5$ мол. % Dy_2O_3 та до $a = 0.5478$ нм для трифазного зразка (F+B+A) складу 22.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}55$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}22.5$ мол. % Dy_2O_3 (таб. 4.2, рис. 4.7). Отже, за допомогою концентраційних залежностей елементарних комірок (рис. 4.6–4.11) встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда.



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рисунок 4.5 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 °C

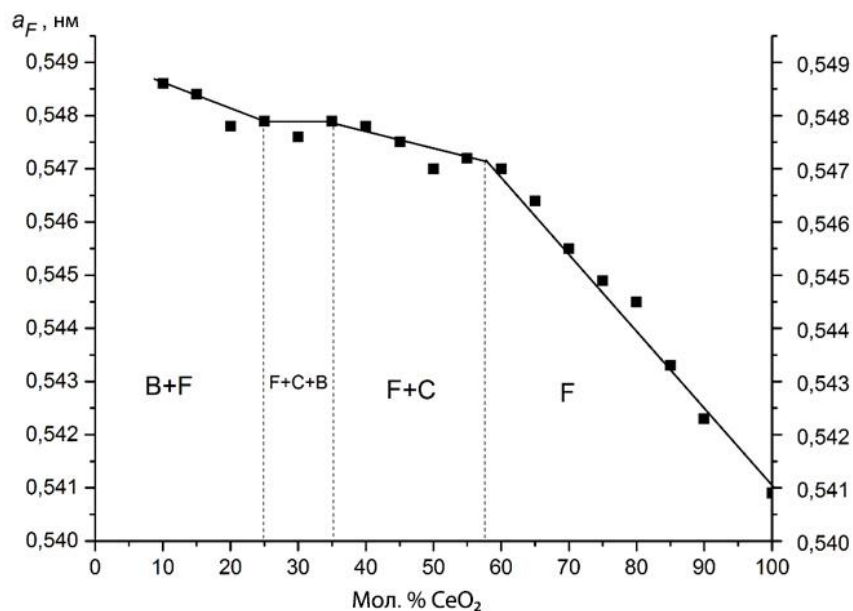


Рисунок 4.6 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F- CeO_2 у промені CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Dy_2O_3) системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків при 1500 °C

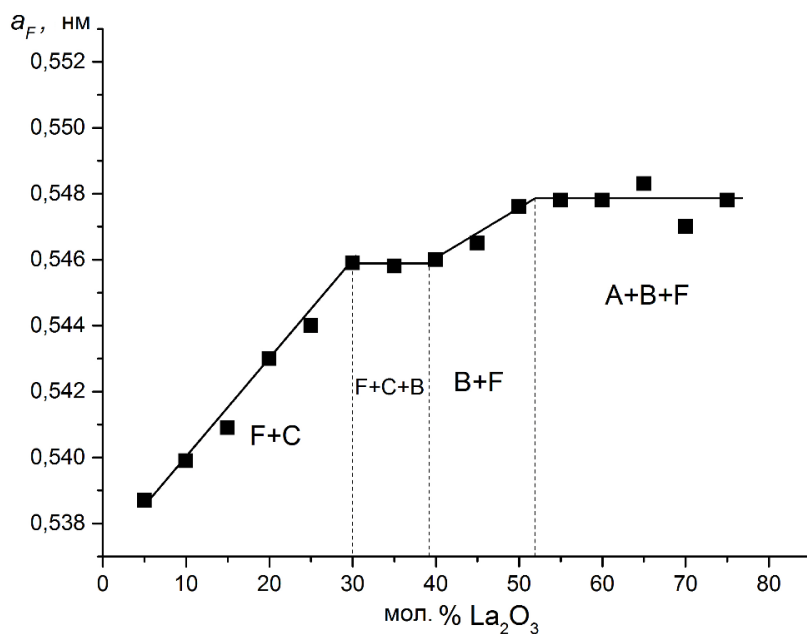


Рисунок 4.7 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F-CeO₂ вздовж променя La₂O₃–(50 мол. % CeO₂–50 мол. % Dy₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Dy₂O₃ після випалу зразків при 1500 °C

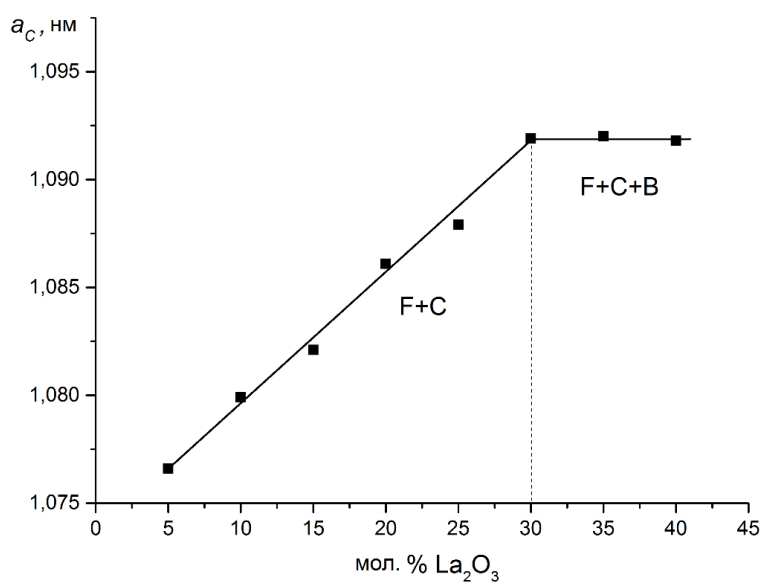


Рисунок 4.8 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі C-Dy₂O₃ вздовж променя La₂O₃–(50 мол. % CeO₂–50 мол. % Dy₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Dy₂O₃ після випалу зразків при 1500 °C

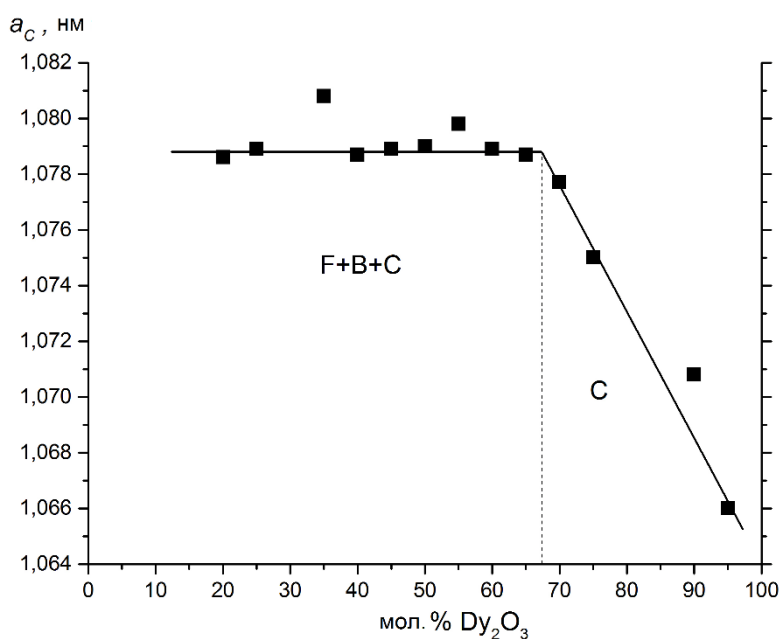


Рисунок 4.9 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі C- Dy_2O_3 вздовж променя Dy_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Dy_2O_3) системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 після випалу зразків при 1500 С

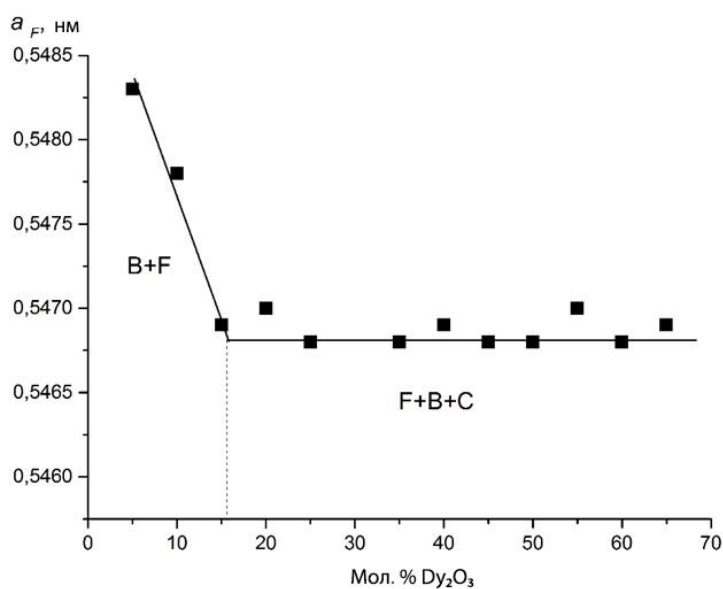


Рисунок 4.10 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F- CeO_2 вздовж променя Dy_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Dy_2O_3) системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 після випалу зразків при 1500 С

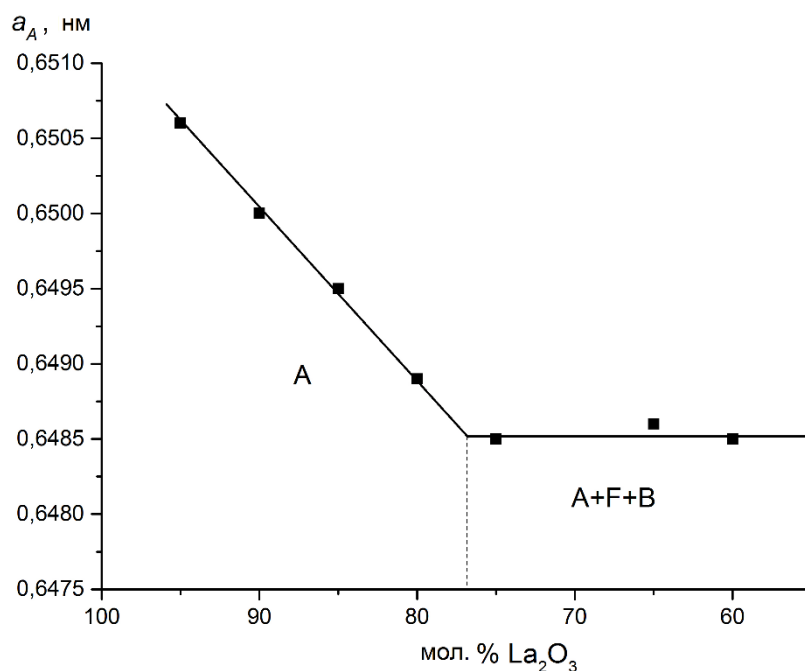


Рисунок 4.11 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F-CeO_2 вздовж променя La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Dy_2O_3) системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 після випалу зразків при 1500 С

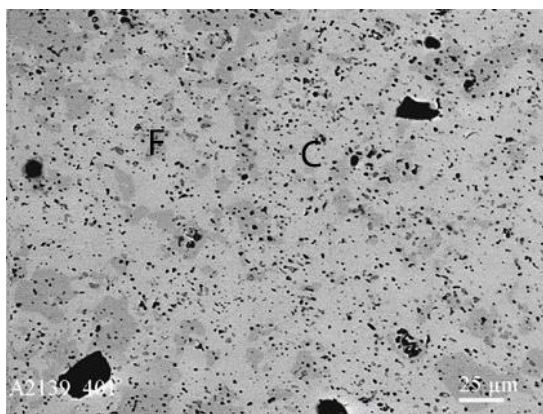
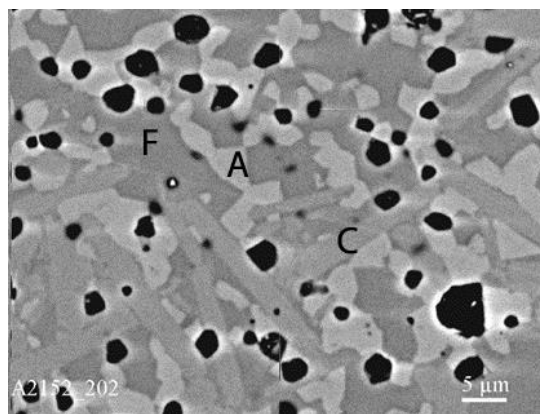
Отже з представлених результатів слідує, що кубічні тверді розчини F-типу зберігаються до 58 мол. % CeO_2 . Встановлено, що значення параметрів елементарної комірки зростають, оскільки концентрація тривалентних іонів, що вбудовуються в кристалічну ґратку (La^{3+} (0.114 нм) та Dy^{3+} (0.092 нм)), зростає рис. 4.6. Заміщення чотиривалентного іона Ce^{4+} тривалентним іоном Ln^{3+} супроводжується одночасним включенням вакансій іонів кисню. Очевидно, що у дослідженій системі відносний ефект іонного розміру домінує над ефектом вакансії кисню. При досягненні 55 мол. % CeO_2 спостерігається утворення впорядкованої фази С-типу та перехід до двофазної області (F+C). Таким чином, із збільшенням концентрації La^{3+} і Dy^{3+} у CeO_2 створюється більше вакансій іонів кисню, які є рушійною силою впорядкування, в результаті чого утворюється кристалічна структура С-типу. В складі, що містить 35 мол. %

Продовження Таблиці 4.2

| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------|------|---|---|---|---|---|--------|--------|
| 15 | 70 | 15 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ ($a = 0.6486$, $c = 0.3775$, $c/a = 0.582$) | — | — | — | — | — | 0.5470 |
| 12.5 | 75 | 12.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ ($a = 0.6485$, $c = 0.3781$, $c/a = 0.583$) | — | — | — | — | — | 0.5478 |
| 10 | 80 | 10 | $\langle A^* \rangle$ ($a = 0.6489$, $c = 0.3796$, $c/a = 0.585$) | — | — | — | — | — | — |
| 7.5 | 85 | 7.5 | $\langle A^* \rangle$ ($a = 0.6495$, $c = 0.3813$, $c/a = 0.587$) | — | — | — | — | — | — |
| 5 | 90 | 5 | $\langle A^* \rangle$ ($a = 0.6500$, $c = 0.3829$, $c/a = 0.589$) | — | — | — | — | — | — |
| 2.5 | 95 | 2.5 | $\langle A^* \rangle$ ($a = 0.6506$, $c = 0.3838$, $c/a = 0.590$) | — | — | — | — | — | — |
| Переріз $Dy_2O_3 - (50 \text{ мол. \% } CeO_2 - 50 \text{ мол. \% } La_2O_3)$ | | | | | | | | | |
| 2.5 | 2.5 | 95 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0660 | — |
| 5 | 5 | 90 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0708 | — |
| 12.5 | 12.5 | 75 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0750 | — |
| 15 | 15 | 70 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0777 | — |
| 17.5 | 17.5 | 65 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0787 | 0.5469 |
| 20 | 20 | 60 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0789 | 0.5468 |
| 22.5 | 22.5 | 55 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0798 | 0.5470 |
| 25 | 25 | 50 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.079 | 0.5468 |
| 27.5 | 27.5 | 45 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0789 | 0.5468 |
| 30 | 30 | 40 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0787 | 0.5469 |
| 32.5 | 32.5 | 35 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0808 | 0.5468 |
| 37.5 | 37.5 | 25 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0789 | 0.5468 |
| 40 | 40 | 20 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0786 | 0.5470 |
| 42.5 | 42.5 | 15 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | — | — | — | — | — | 0.5469 |
| 45 | 45 | 10 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | — | — | — | — | — | 0.5478 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | — | — | — | — | — | 0.5483 |

CeO_2 , відбувається насичення іонами Dy^{3+} , внаслідок чого спостерігається утворення моноклинного твердого розчину $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$ та перехід до трифазної області (F+B+C). На рис. 4.12 представлено мікроструктури зразків системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$, що належать гомогенним та гетерогенним областям діаграми стану і мають різний хімічний та фазовий склад після випалу при 1500°C . Мікроструктура однофазного зразка, що містить 90 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}5$ мол. % Dy_2O_3 , проявляється у вигляді монолітної матриці в якій присутні тільки ізольовані пори (рис 4.12 і). Мікроструктури зразків, що належать до двофазної області (F+C) представлені на рис. 4.12. а, е. Мікроструктура зазначених зразків характеризується наявністю двох структурних складових, які чітко розрізняються за контрастом, темна фаза належить кубічним твердим розчинам типу флюориту F-CeO_2 , світла фаза була ідентифікована як $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$. Зразок складу 27.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}45$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}27.5$ мол. % Dy_2O_3 розташований в гетерогенній області (B+F+A) та містить три складові, що чітко відрізняють за контрастом та морфологією (рис. 4.12. б). Темна фаза, що складає матрицю, належить кубічному твердому розчину зі структурою типу флюориту F-CeO_2 в якій рівномірно розташовані світлі зерна кубічного твердого розчину на основі оксиду диспрозію $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$. Третя фаза представлена стержнеподібними зернами які мають певну направленість та належить до гексагональної структури оксиду лантану.

В області з низьким вмістом оксиду церію утворюються тверді розчини на основі $\text{C-модифікації } \text{Dy}_2\text{O}_3$ які характеризуються значною протяжністю. Поле твердих розчинів на основі $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ вигнуто в напрямку обмежуючої системи $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$. Це, напевно, свідчить про те, що в кристалічній ґратці відбувається одночасно заміщення Dy^{3+} на Ce^{4+} та La^{3+} . Даний факт можна підтвердити також результатами щодо параметрів елементарних комірок твердих розчинів $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ (табл. 4.2, рис. 4.8–4.9).

*a**б*

a - 45 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Dy_2O_3 (F+C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Dy}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне – пори; *б* -27.5 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Dy_2O_3 (B+F+A); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, сіра – $\langle\text{A-La}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне – пори; *в* - 1 мол. % CeO_2 –49.5 мол. % La_2O_3 –49.5 мол. % Dy_2O_3 (B); *г* - 20 мол. % CeO_2 –40 мол. % La_2O_3 – 40 мол. % Dy_2O_3 (B+F); світла фаза – $\langle\text{B-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ і чорне – пори; *д* -25 мол. % CeO_2 –37.5 мол. % La_2O_3 –37.5 мол. % Dy_2O_3 (B+F+C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, сіра фаза – $\langle\text{B-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, чорне - пори; *е* - 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –40 мол. % Dy_2O_3 (F + C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Dy}_2\text{O}_3\rangle$ чорне – пори; *є* - 90 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –5 мол. % Dy_2O_3 (F); *ж* – 27.5 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Dy_2O_3 (F+B+C); *з* - 27.5 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 – 45 мол. % Dy_2O_3 (F+B+C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, сіра фаза – $\langle\text{B-Dy}_2\text{O}_3\rangle$, чорне – пори; *і*- 5 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –90 мол. % Dy_2O_3 (C).

Рисунок 4.12 – Мікроструктури у відбитих електронах зразків системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 після термообробки при 1500 °C:

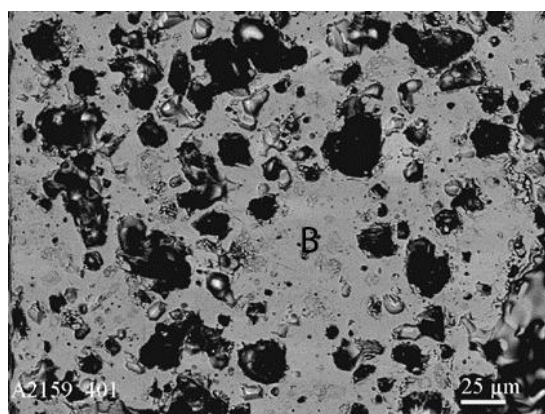
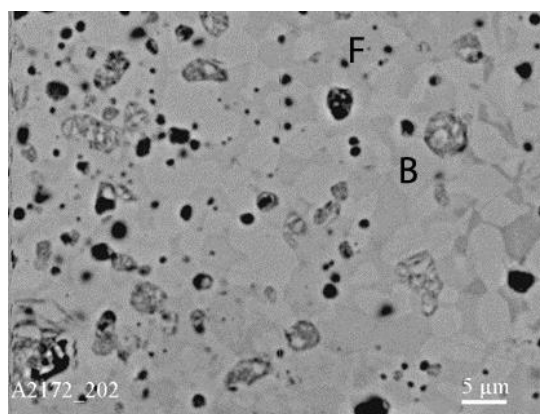
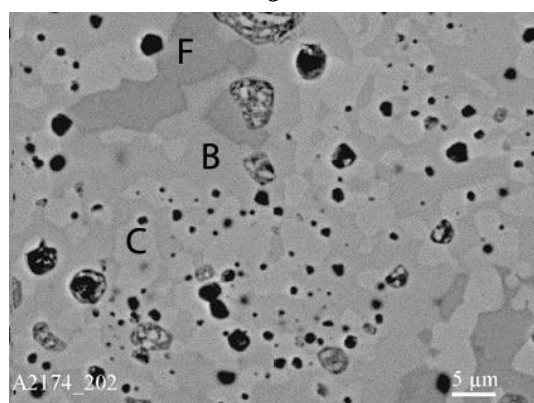
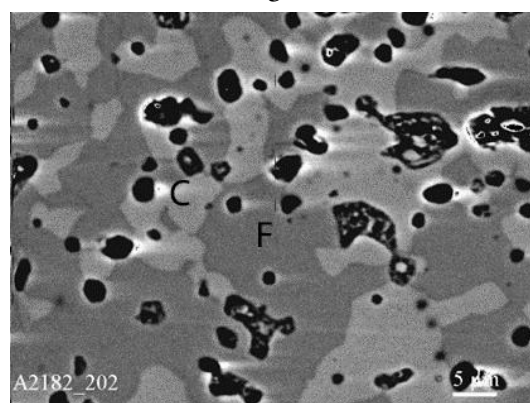
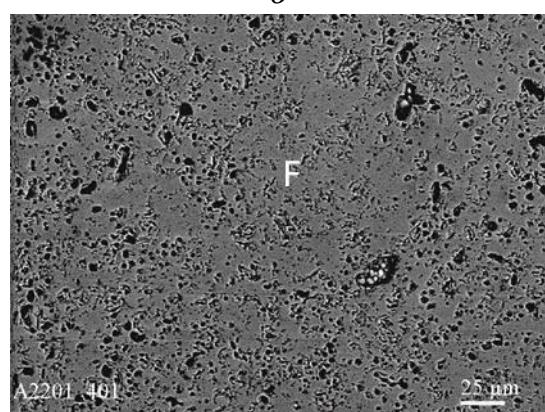
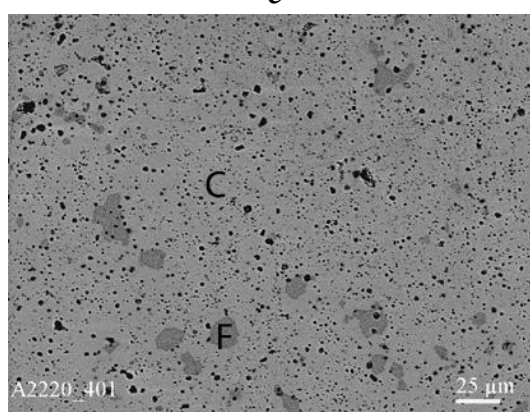
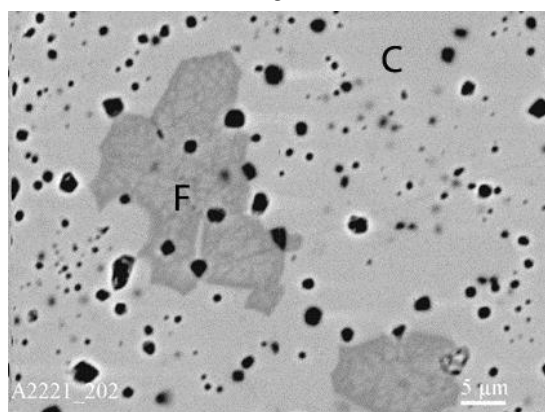
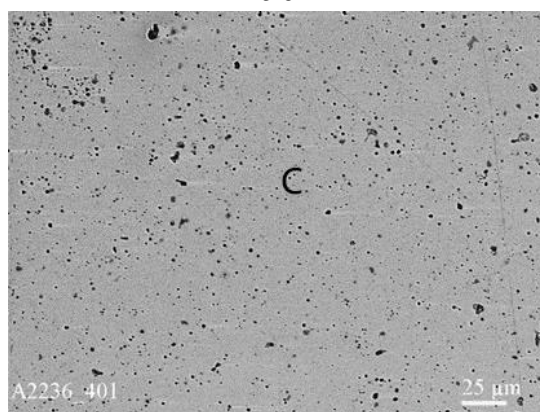
*б**в**г**е**е**ж**з**и*

Рисунок 4.12, аркуш 2

З представлених даних слідує, що параметри елементарних комірок збільшуються внаслідок заміщення в кристалічній ґратці іонів Dy^{3+} іонами Ce^{4+} та La^{3+} , що призводить до збільшення середнього іонного радіусу. Гранична розчинність С-фази за перерізом Dy_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3) становить 31 мол. % La_2O_3 (рис. 4.8). Кубічні тверді розчини С-типу перебувають в рівновазі з твердими розчинами F- CeO_2 та B- Ln_2O_3 та утворюють з ними гетерофазні області. Мікроструктуру однофазного зразка кубічної структури C- Dy_2O_3 представлено на рис. 4.12 і.

Вздовж обмежуючої подвійної системи La_2O_3 – Dy_2O_3 утворюється область гомогенності на основі моноклінної В-модифікації оксидів РЗЕ та займає найменшу площу ізотермічного перерізу діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 при 1500 °С. Гранична розчинність CeO_2 в зазначених твердих розчинах становить 5 мол. %. Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини на основі B- Dy_2O_3 перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в системі CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 при дослідженій температурі, та існують в двофазних (C+B), (B+F), (A+B) та трифазних (F+B+A), (F+B+C) областях (табл. 4.2, рис. 4.5). Параметри елементарних комірок твердих розчинів B- Dy_2O_3 змінюються від $a = 1.4181$ нм, $b = 0.3496$ нм, $c = 0.8759$ нм, $\beta = 83.57$ для складу твердого розчину, що містить 1 мол. % CeO_2 –49.5 мол. % La_2O_3 –49.5 мол. % Dy_2O_3 до $a = 1.4121$ нм, $b = 0.3512$ нм, $c = 0.8762$ нм, $\beta = 85.75$ для гетерогенного складу (F+B), що містить 5 мол. % CeO_2 –47.5 мол. % La_2O_3 –47.5 мол. % Dy_2O_3 і до трифазного зразка (F+B+C) складу 25 мол. % CeO_2 –37.5 мол. % La_2O_3 –37.5 мол. % Dy_2O_3 вздовж перерізу CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Dy_2O_3). Мікроструктура однофазного зразка (B- Dy_2O_3), що містить 1 мол. % CeO_2 –49.5 мол. % La_2O_3 –49.5 мол. % Dy_2O_3 характеризуються значною кількістю пор (рис. 4.12 в). Мікроструктури зразків, що належать трифазній області (B+F+C) представлені на рис. 4.12 д, ж-з. Зразок, що містить 27.5 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Dy_2O_3 характеризується наявністю трьох

складових, що чітко відрізняються за контрастом. Матрицю складають тверді розчини на основі кубічної модифікації $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ з незначними включеннями темної фази F-CeO_2 , на поверхні темної фази (F-CeO_2) спостерігається утворення дрібнозернистої світлої фази – $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 4.12 з). Отримані результати узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу.

В куті з великим вмістом оксиду лантану утворюється область гомогенності на основі гексагональної модифікації La_2O_3 . Межа вище вказаного твердого розчину проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ (100–25 мол. % CeO_2) [53] та $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ (58–25 мол. % La_2O_3) (рис. 3.9). В дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$, однак оксид лантану у повітрі гідратує і замість гексагональної фази La_2O_3 при зазначених режимах охолодження спостерігали утворення гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. Параметри елементарних комірок на основі гексагональної модифікації $\text{La}(\text{OH})_3$ змінюються від $a = 0.6506$ нм, $b = 0.3838$ нм, $c/a = 0.590$ для твердого розчину, що містить 2.5 мол. % CeO_2 –95 мол. % La_2O_3 –2.5 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.6485$ нм, $b = 0.3781$ нм, $c/a = 0.583$ для трифазного зразка (F+B+A) складу 12.5 мол. % CeO_2 –75 мол. % La_2O_3 –12.5 мол. % Dy_2O_3 вздовж перерізу La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Dy_2O_3).

4.2.2 Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С має будову, подібну до розглянутого вище перерізу при 1500 °С. При зазначені температурі нові фази не виявлено.

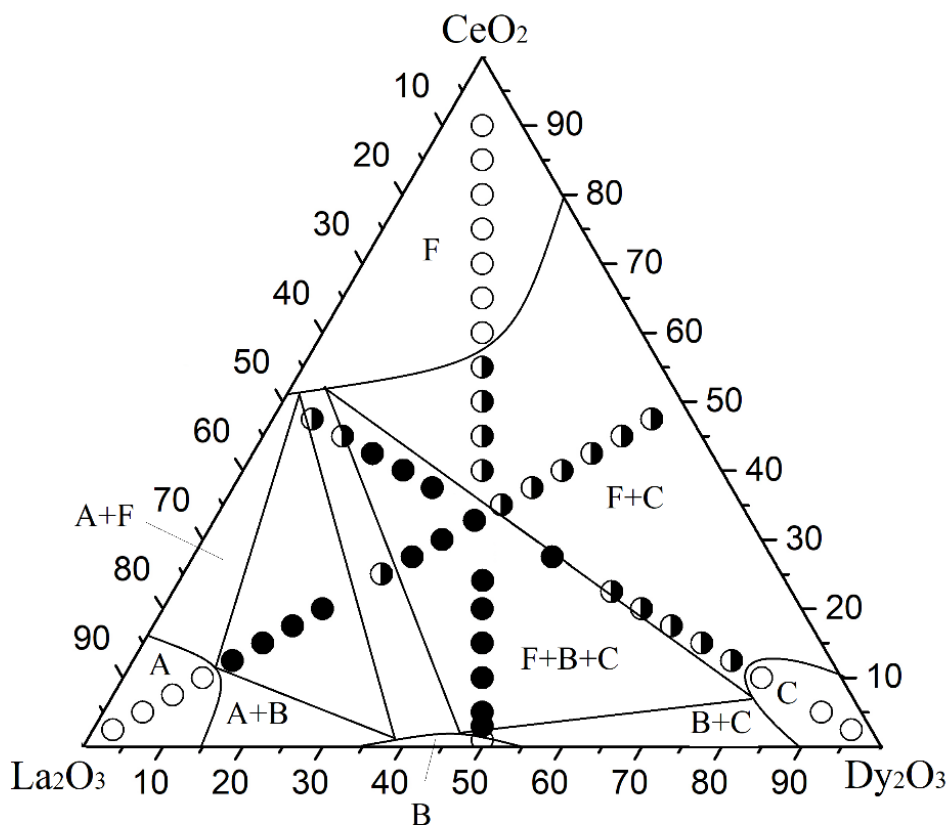
За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С (рис. 4.13).

Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після термообробки при 1100 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при заданій температурі, наведено в табл. 4.3.

При зниженні температури від 1500 до 1100 °С спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності, як і при 1500 °С, характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO₂. Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи La₂O₃-Dy₂O₃.

З використанням концентраційної залежності параметрів елементарних комірок F-CeO₂ встановлено, що межа області гомогенності кубічних твердих розчинів F-CeO₂ проходить поблизу складу, що містить 62 мол.% CeO₂ (рис. 4.13). Спостерігається збільшення параметру елементарної комірки F-CeO₂ зі зміною кількості легуючої домішки від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO₂ до $a = 0.5472$ нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 55 мол. % CeO₂-22.5 мол. % La₂O₃-22.5 мол. % Dy₂O₃ та до $a = 0.5514$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 35 мол. % CeO₂-32.5 мол. % La₂O₃-32.5 мол. % Dy₂O₃ та вздовж променя CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Dy₂O₃), (табл. 4.3, рис. 4.14). Слід зазначити, що межі гетерогенної області (F+C), вздовж променя CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Dy₂O₃) з пониженням температури майже не змінюються (рис.4.13). При утворенні твердого розчину зі структурою типу флюориту відбувається заміщення чотиривалентного іона Ce⁴⁺ на тривалентні іони Ln³⁺. Внаслідок чого відбувається збільшення параметру елементарної комірки (рис. 4.14). Аналогічну зміну параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту спостерігаємо вздовж перерізу La₂O₃-(50 мол. % CeO₂-50 мол. % Dy₂O₃) від $a = 0.5397$ нм для гетерогенного складу (F+C) що містить 47.5 мол. % CeO₂-5 мол. % La₂O₃-47.5 мол. % Dy₂O₃ до $a = 0.5514$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 32.5 мол. % CeO₂-35 мол. % La₂O₃-32.5

мол. % Dy_2O_3 та до $a = 0.5529$ нм для двофазного зразка (F+B) складу 25 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Dy_2O_3 , а також до $a = 0.5547$ нм для трифазного зразка (F+B+A*) складу 20 мол. % CeO_2 –60 мол. La_2O_3 –20 мол. % Dy_2O_3 (рис. 4.15).



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рисунок 4.13 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Dy_2O_3 при 1100 °C

З пониження температури від 1500 до 1100 °C звуження області гомогенності кубічних твердих розчинів зі структурою типу пов'язано з будовою граничної подвійної системи CeO_2 – Dy_2O_3 (рис. 1.9). Також слід зазначити, що кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту при 1100 °C перебувають у рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в цій системі та утворюють з ними гетерогенні області.

Таблиця 4.3 – Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після термообробки зразків системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С, 10300 год (за даними РФА)

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|--|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| CeO ₂ | La ₂ O ₃ | Dy ₂ O ₃ | | | | | | <C> | <F> |
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> | <i>a</i> | <i>a</i> |
| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Переріз CeO ₂ – (50 мол. % La ₂ O ₃ – 50мол.% Dy ₂ O ₃) | | | | | | | | | |
| 1 | 49.5 | 49.5 | | 1.4137 | 0.3462 | 0.8777 | 83.26 | – | – |
| 2 | 49 | 49 | +C | 1.4163 | 0.3462 | 0.8785 | 83.15 | 1.1040 | – |
| 3 | 48.5 | 48.5 | <F>++<C> | 1.4157 | 0.3465 | 0.8787 | 83.34 | 1.1028 | 0.5512 |
| 4 | 48 | 48 | <F>++<C> | 1.4137 | 0.3464 | 0.8777 | 83.38 | 1.1029 | 0.5514 |
| 5 | 47.5 | 47.5 | <F>++<C> | 1.4140 | 0.3469 | 0.8026 | 83.37 | 1.1028 | 0.5511 |
| 10 | 45 | 45 | <F>++<C> | 1.4175 | 0.3465 | 0.8803 | 83.05 | 1.1030 | 0.5514 |
| 15 | 42.5 | 42.5 | <F>++<C> | 1.4139 | 0.3462 | 0.8766 | 83.05 | 1.1029 | 0.5513 |
| 20 | 40 | 40 | <F>++<C> | 1.4149 | 0.3468 | 0.8821 | 82.72 | 1.1031 | 0.5515 |
| 25 | 37.5 | 37.5 | <F>++<C> | 1.4111 | 0.3465 | 0.8911 | 81.07 | 1.1028 | 0.5514 |
| 30 | 35 | 35 | <F>++<C> | – | – | – | – | 1.1029 | 0.5518 |
| 35 | 32.5 | 32.5 | <F>++<C | – | – | – | – | 1.1028 | 0.5514 |
| 40 | 30 | 30 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0976 | 0.5488 |
| 45 | 27.5 | 27.5 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0961 | 0.5493 |
| 50 | 25 | 25 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0953 | 0.5483 |
| 55 | 22.5 | 22.5 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0932 | 0.5472 |
| 60 | 20 | 20 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5488 |
| 65 | 17.5 | 17.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5477 |
| 70 | 15 | 15 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5470 |
| 75 | 12.5 | 12.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5462 |
| 80 | 10 | 10 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5458 |
| 85 | 7.5 | 7.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5439 |
| 90 | 5 | 5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5429 |
| 100 | 0 | 0 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5409 |

Продовження Таблиці 4.3

| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | |
|--|------|------|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Переріз $\text{La}_2\text{O}_3 - (50 \text{ мол. \% CeO}_2 - 50 \text{ мол. \% Dy}_2\text{O}_3)$ | | | | | | | | | | |
| 47.5 | 5 | 47.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0794 | 0,5397 | |
| 45 | 10 | 45 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0824 | 0,5412 | |
| 42.5 | 15 | 42.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0879 | 0,5439 | |
| 40 | 20 | 40 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0887 | 0,5465 | |
| 37.5 | 25 | 37.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0934 | 0,5481 | |
| 35 | 30 | 35 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0973 | 0,5495 | |
| 32.5 | 35 | 32.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | — | — | — | — | 1.1029 | 0,5514 | |
| 30 | 40 | 30 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4975 | 0.3861 | 0.9064 | 108.3 | 1.1022 | 0,5511 | |
| 27.5 | 45 | 27.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4945 | 0.3852 | 0.8990 | 107.44 | 1.1029 | 0,5518 | |
| 25 | 50 | 25 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4865 | 0.3828 | 0.8857 | 107.04 | — | 0,5529 | |
| 22.5 | 55 | 22.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4727 | 0.3813 | 0.8918 | 104.17 | — | 0,5543 | |
| 20 | 60 | 20 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ | 1.4730 | 0.3703 | 0.8927 | 103.38 | — | 0,5547 | |
| 17.5 | 65 | 17.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ ($a=0.6508, c=0.3760, c/a=0.577$) | 1.4760 | 0.3716 | 0.8954 | 103.5 | — | 0,5547 | |
| 15 | 70 | 15 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ ($a=0.6487, c=0.3796, c/a=0.585$) | 1.4754 | 0.3715 | 0.8969 | 103.02 | — | 0,5546 | |
| 12.5 | 75 | 12.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ ($a=0.6487, c=0.3807, c/a=0.586$) | — | — | — | — | — | 0,5547 | |
| 10 | 80 | 10 | $\langle A^* \rangle$ ($a=0.6488, c=0.3808, c/a=0.587$) | — | — | — | — | — | — | |
| 7.5 | 85 | 7.5 | $\langle A^* \rangle$ ($a=0.6495, c=0.3831, c/a=0.598$) | — | — | — | — | — | — | |
| 5 | 90 | 5 | $\langle A^* \rangle$ ($a=0.6502, c=0.3825, c/a=0.588$) | — | — | — | — | — | — | |
| 2.5 | 95 | 2.5 | $\langle A^* \rangle$ ($a=0.6498, c=0.3837, c/a=0.590$) | — | — | — | — | — | — | |
| Переріз $\text{Dy}_2\text{O}_3 - (50 \text{ мол. \% CeO}_2 - 50 \text{ мол. \% La}_2\text{O}_3)$ | | | | | | | | | | |
| 2.5 | 2.5 | 95 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0654 | — | |
| 5 | 5 | 90 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0683 | — | |
| 10 | 10 | 80 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0698 | — | |
| 12.5 | 12.5 | 75 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0710 | 0.5385 | |
| 15 | 15 | 70 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0721 | 0.5390 | |
| 17.5 | 17.5 | 65 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0786 | 0.5393 | |
| 20 | 20 | 60 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0832 | 0.5416 | |
| 22.5 | 22.5 | 55 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0843 | 0.5422 | |

Продовження Таблиці 4.3

| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|------|------|----|---|---|---|---|---|--------|--------|
| 37.5 | 37.5 | 25 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | – | – | – | – | 1.1031 | 0.5515 |
| 40 | 40 | 20 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | – | – | – | – | 1.1029 | 0.5514 |
| 42.5 | 42.5 | 15 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle C \rangle$ | – | – | – | – | 1.1028 | 0.5515 |
| 45 | 45 | 10 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | – | – | – | – | – | 0.5567 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | – | – | – | – | – | 0.5575 |

Ізотермічний переріз дослідженої системи характеризується утворенням кубічних твердих розчинів С-типу. Встановлено, що розчинність іонів Ce^{4+} та La^{3+} в кристалічній ґратці $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$ збільшується в порівнянні з граничними подвійними системами. Вказана область гомогенності направлена в бік граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$. Напевно, це свідчить про рівноцінне заміщення іонів Dy^{3+} на іони Ce^{4+} та La^{3+} в зазначеній кристалічній ґратці. Встановлено, що параметри елементарної ґратки змінюються від $a = 1.0654$ нм для твердого розчину, що містить 2.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}2.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}95$ мол. % Dy_2O_3 до $a = 1.0710$ нм для гетерофазного зразка (F+C) складу 12.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}12.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}75$ мол. % Dy_2O_3 і до $a = 1.1031$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 37.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}37.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}25$ мол. % Dy_2O_3 .

З пониження температури від 1500 до 1100 °С спостерігається звуження області гомогенності кубічних твердих розчинів на основі $\text{C-Dy}_2\text{O}_3$.

Вздовж граничної подвійної системи спостерігається утворення незначної області гомогенності на основі твердих розчинів $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$. В порівнянні з температурою 1500 °С спостерігається значне звуження зазначеної області гомогенності. Зменшення вказаної області пов'язано з будовою граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$, а також з поліморфізмом вихідних компонентів.

Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$ перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в даній системі та займають значну площу ізотермічного перерізу при 1100 °С. Значення параметрів елементарних комірок твердих розчинів моноклінної структури $\text{B-Dy}_2\text{O}_3$ наведено в табл. 4.3.

В куті з великою концентрацією оксиду лантану спостерігається утворення твердих розчинів з гексагональною структурою $\text{A-La}_2\text{O}_3$. При зниженні температури від 1500 до 1100 °С спостерігається значне звуження вказаної області гомогенності, що пов'язано з будовою граничних подвійних систем $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 3.9) та $\text{CeO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ (рис. 1.9). В представлений системі повинні утворюватися тверді розчини гексагональної структури оксидів РЗЕ, однак оксид лантану у повітрі гідратує, внаслідок чого спостерігається утворення гексагональної структури гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. При збільшенні кількості легуючої домішки спостерігається зміна параметрів елементарних комірок $\text{A-La}(\text{OH})_3$ від $a = 0.6498$ нм, $b = 0.3837$ нм для складу 100 мол. % La_2O_3 до $a = 0.6487$ нм, $b = 0.3807$ для трифазного зразка (F+B+A) складу 12.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}75$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}12.5$ мол. % Dy_2O_3 . Тверді розчини з гексагональною структурою перебувають в рівновазі з твердими розчинами типу флюориту, що кристалізуються в кубічній структурі та твердими розчинами В-типу, що кристалізуються в моноклінній структурі.

Отже, на основі отриманих результатів побудовано ізотермічний переріз за температури 1100 °С. Встановлено, що при зазначеній температурі в дослідженій системі утворюються чотири області гомогенності, різної протяжності, на основі відповідних поліморфних модифікацій вихідних компонентів. Вершини концентраційних трикутників (A+B+C) та (F+C+B) направлені в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$. Значну область ізотермічного перерізу займають тверді розчини з кубічною структурою типу флюориту та С-типу.

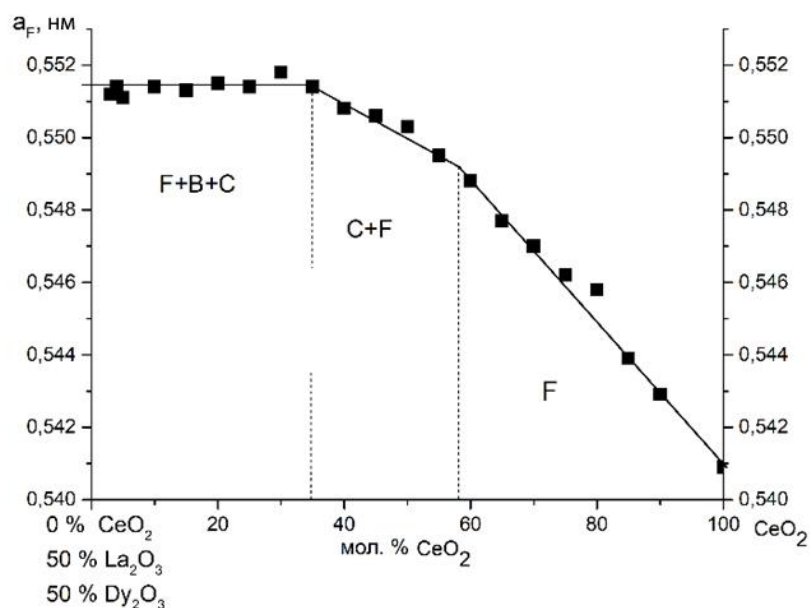


Рисунок 4.14 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F-CeO₂ вздовж променя CeO₂–(50 мол. % La₂O₃–50 мол. % Dy₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Dy₂O₃ після термообробки зразків при 1100 °C

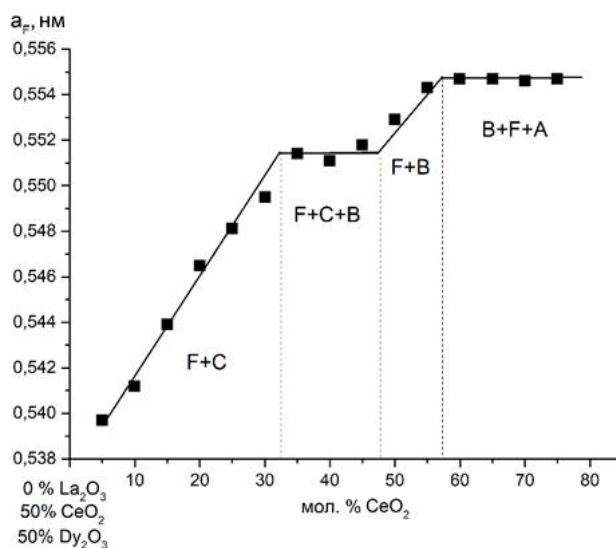
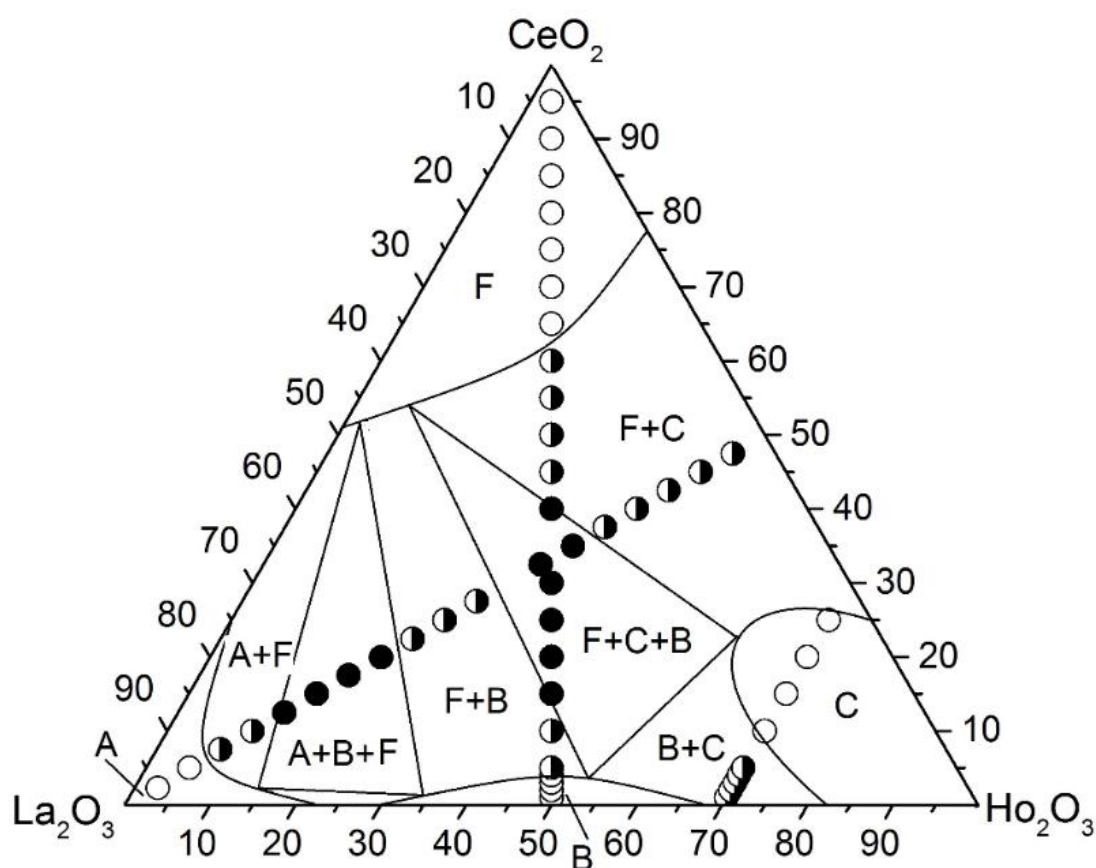


Рисунок 4.15 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину на основі F-CeO₂ вздовж променя La₂O₃–(50 мол. % CeO₂–50 мол. % Dy₂O₃) системи CeO₂–La₂O₃–Dy₂O₃ після термообробки зразків при 1100 °C

4.3 Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 при 1500 °С

З метою дослідження фазових рівноваг в потрійній системі CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 проведено тріангуляцію зазначеної системи та визначено хімічний склад зразків для подальших досліджень. Хімічний та фазовий склад зразків, що розташовані на двох променях: La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Ho_2O_3), CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Ho_2O_3) та ізоконцентраті 70 мол. % Ho_2O_3 наведено в таблиці 4.4. За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз дослідженої системи при 1500 °С (рис. 4.16).



(○ – однофазні; ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки)

Рисунок 4.16 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 при 1500 °С

Встановлено, що утворення нових фаз не характерно для зазначеної системи. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 при 1500 °С містить поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 , кубічної (С) та моноклінної (В) модифікацій Ho_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 .

Для визначення положення границь фазових полів, що утворюються в даній системі, разом з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 4.17–4.18). Результати мікроструктурних досліджень представлено на рис. 4.19. Отримані результати мікроструктурних досліджень узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу.

В куті з великим вмістом оксиду церію розташована область гомогенності на основі кубічних твердих розчинів типу флюориту (F– CeO_2). Межі існування області гомогенності F– CeO_2 було підтверджено РФА зразків наступних складів: 60 мол. % CeO_2 –20 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Ho_2O_3 – двофазний та 65 мол. % CeO_2 –17.5 мол. % La_2O_3 –17.5 мол. % Ho_2O_3 – однофазний.

Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу флюориту F– CeO_2 збільшуються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5465$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 60 мол. % CeO_2 –20 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Ho_2O_3 та до $a = 0.5482$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Ho_2O_3 та до $a = 0.5486$ нм для двофазного зразка (F+B) складу 10 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Ho_2O_3 вздовж променя CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Ho_2O_3) (табл.4.4, рис. 4.17). За перерізом La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Ho_2O_3) спостерігається збільшення параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту від $a = 0.5393$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 47.5 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –47.5 мол. % Ho_2O_3 до $a = 0.5474$ нм для

трифазного зразка (F+C+V) складу 35 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Ho_2O_3 та до $a = 0.5505$ нм для двофазного зразка (F+V) складу 27.5 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Ho_2O_3 , а також до $a = 0.5530$ нм для трифазного зразка (F+V+A) складу 20 мол. % CeO_2 –60 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Ho_2O_3 і до $a = 0.5537$ нм для двофазного зразка (F+A) складу 10 мол. % CeO_2 –80 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Ho_2O_3 (табл.4.4, рис. 4.17). Отже, з представлених результатів слідує, що параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів типу флюориту F- CeO_2 змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда (рис. 4.17). Мікроструктури характерні для кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту представлено на рис. 4.19 к-л. З представлених структур слідує, що зі збільшенням кількості легуючих домішок (La_2O_3 та Ho_2O_3) поруватість структури підвищується. Мікроструктури зразків, що належать до гетерогенної області (F+C) представлені на рис. 4.19 д, і. Зазначені зразки містять дві структурні складові, що чітко розрізняються за контрастом. Темна фаза належить до кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F- CeO_2). Світла фаза характеризує кубічні тверді розчини C- Ln_2O_3 . Мікроструктури зразків, що характеризують трифазну область (F+V+C) наведено на рис. 4.19 е-з. Зазначені структури містять три структурні складові, що розрізняються за контрастом та морфологією. Матрицю складає світла фаза, що була ідентифікована як В- Ho_2O_3 між зернами якої розташована темна фаза кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту. В темній фазі спостерігається утворення дрібнозернистої структури, що була ідентифікована як С- Ho_2O_3 .

Область гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу направлена в сторону граничної подвійної системи CeO_2 – La_2O_3 . Направленність зазначеної області гомогенності напевно свідчить про рівноцінне заміщення іонів Ho^{3+} на іони Ce^{4+} та La^{3+} в кубічній кристалічній ґратці С- Ho_2O_3 . При додаванні третього компоненту розчинність La^{3+} в кристалічній ґратці С- Ho_2O_3

збільшується, в порівнянні з граничною подвійною системою $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$, від 18 до 40 мол. %. Однак значного збільшення розчинності Ce^{4+} в кристалічній ґратці $\text{C--Ho}_2\text{O}_3$ не спостерігається. Напевно, це пов'язано з зарядовою компенсацією при утворенні зазначених твердих розчинів, оскільки при заміщенні іону Ho^{3+} на іон Ce^{4+} компенсація збиткового позитивного заряду відбувається шляхом розміщення іонів кисню в міжвузлях, або захоплення електронів. В той же час, іони La^{4+} та Ho^{4+} ізоморфно заміщують один одного та не потребують додаткової затрати енергії системи на компенсацію заряду.

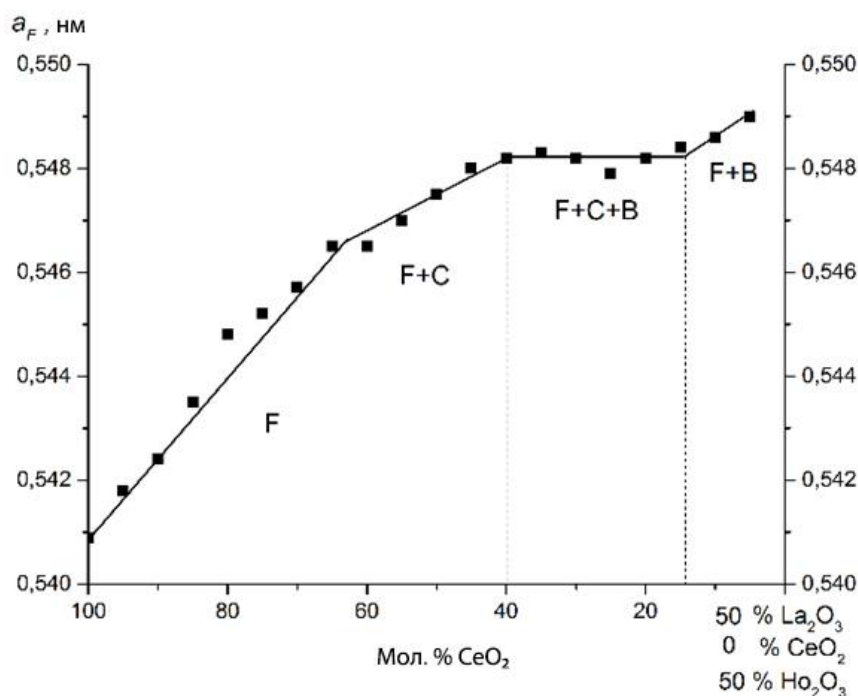


Рисунок 4.17 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу флюориту (F) у перерізі $\text{CeO}_2\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Ho}_2\text{O}_3)$ системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ після термообробки зразків за температури 1500°C

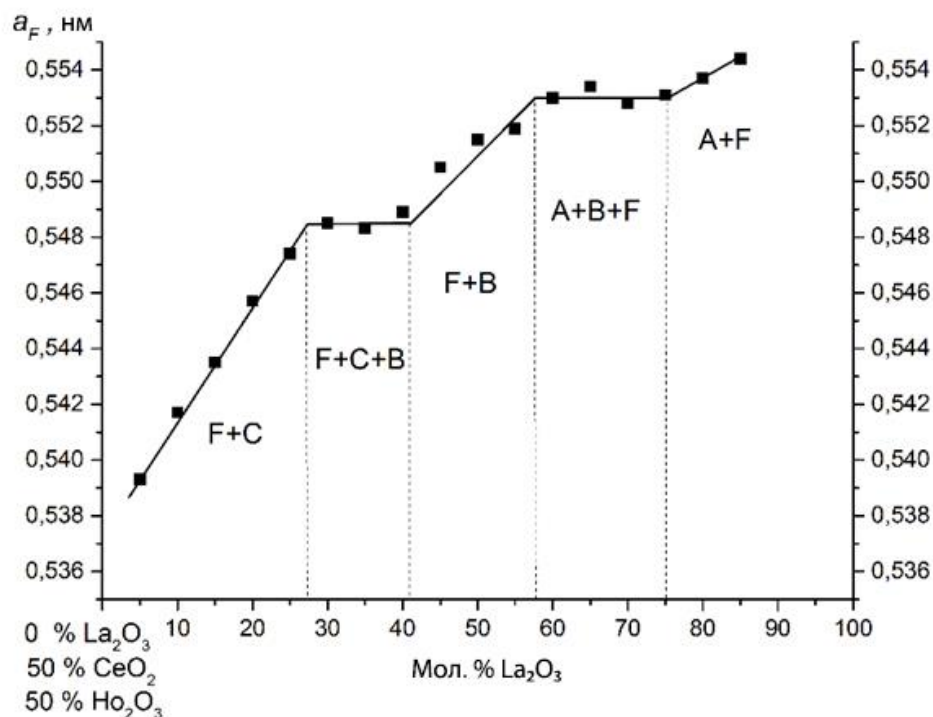


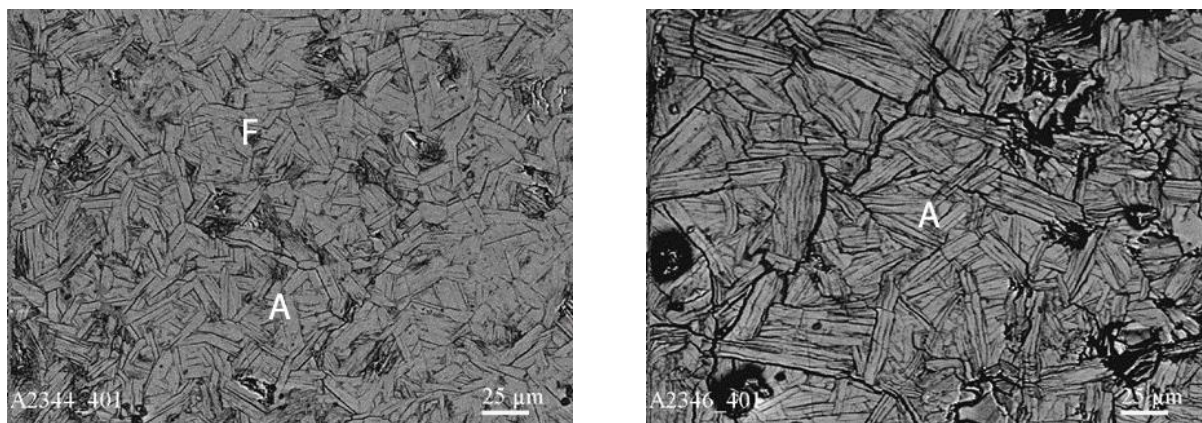
Рисунок 4.18 – Концентраційна залежність параметра a елементарної комірки твердого розчину зі структурою типу флюориту (F) у перерізі La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % No_2O_3) системи CeO_2 – La_2O_3 – No_2O_3 після термообробки зразків за температури 1500 °C

Параметри елементарної комірки кубічних твердих розчинів С-типу змінюються лінійно від $a = 1.0913$ нм для трифазного зразка (F+B+C) складу 15 мол. % CeO_2 –42.5 мол. % La_2O_3 –42.5 мол. % No_2O_3 до $a = 1.0912$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 45 мол. % CeO_2 –27.5 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % No_2O_3 вздовж променя CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % No_2O_3) та від $a = 1.0677$ нм для твердого розчину, що містить 25 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –70 мол. % No_2O_3 до $a = 1.0725$ нм для двофазного зразка (B+C) складу 5 мол. % CeO_2 –25 мол. % La_2O_3 –70 мол. % No_2O_3 вздовж ізоконцентрати 70 % No_2O_3 .

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | | |
|---|--------------------------------|------------------|--|--|----------|----------|----------|----------|----------|
| CeO ₂ | La ₂ O ₃ | HoO ₃ | | | | | | <C> | <F> |
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>β</i> | <i>a</i> | <i>a</i> |
| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Переріз CeO ₂ – (50 мол. % La ₂ O ₃ – 50мол.% Ho ₂ O ₃) | | | | | | | | | |
| 1 | 49.5 | 49.5 | | 1.4540 | 0.3521 | 0.8823 | 105.7 | – | – |
| 2 | 49 | 49 | | 1.4450 | 0.3514 | 0.8814 | 105.0 | – | – |
| 3 | 48.5 | 48.5 | | 1.4390 | 0.3490 | 0.8795 | 100.5 | – | – |
| 4 | 48 | 48 | | 1.4250 | 0.3432 | 0.8765 | 98.17 | – | – |
| 5 | 47.5 | 47.5 | <F>+ | 1.4176 | 0.3630 | 0.8668 | 94.29 | – | 0.5490 |
| 10 | 45 | 45 | <F>+ | 1.4154 | 0.3627 | 0.8561 | 94.61 | – | 0.5486 |
| 15 | 42.5 | 42.5 | <F>++<C> | 1.4208 | 0.3643 | 0.8690 | 94.79 | 1.0913 | 0.5484 |
| 20 | 40 | 40 | <F>++<C> | 1.4188 | 0.3642 | 0.8582 | 94.65 | 1.0914 | 0.5482 |
| 25 | 37.5 | 37.5 | <F>++<C> | 1.4179 | 0.3629 | 0.8579 | 94.21 | 1.0915 | 0.5479 |
| 30 | 35 | 35 | <F>++<C> | 1.4176 | 0.3626 | 0.8576 | 94.13 | 1.0926 | 0.5482 |
| 35 | 32.5 | 32.5 | <F>++<C> | – | – | – | – | 1.0912 | 0.5483 |
| 40 | 30 | 30 | <F>++<C> | – | – | – | – | 1.0912 | 0.5482 |
| 45 | 27.5 | 27.5 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0947 | 0.5480 |
| 50 | 25 | 25 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0940 | 0.5475 |
| 55 | 22.5 | 22.5 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0914 | 0.5470 |
| 60 | 20 | 20 | <F>+<C> | – | – | – | – | 1.0929 | 0.5465 |
| 65 | 17.5 | 17.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5465 |
| 70 | 15 | 15 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5457 |
| 75 | 12.5 | 12.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5452 |
| 80 | 10 | 10 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5448 |
| 85 | 7.5 | 7.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5435 |
| 90 | 5 | 5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5424 |
| 95 | 2.5 | 2.5 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5418 |
| 100 | 0 | 0 | <F> | – | – | – | – | – | 0.5409 |
| Переріз La ₂ O ₃ – (50 мол. % CeO ₂ – 50мол.% Ho ₂ O ₃) | | | | | | | | | |

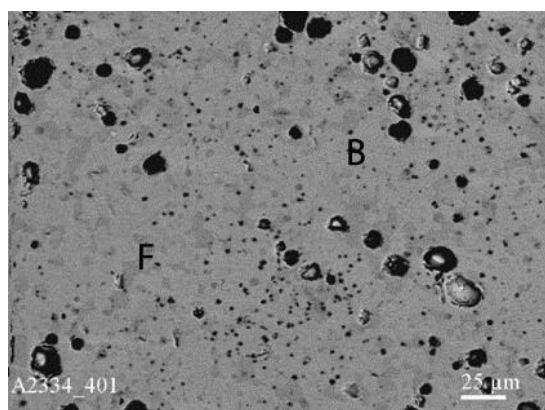
Продовження Таблиці 4.4

| 1 | 2 | 3 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|--|----|------|---|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 47.5 | 5 | 47.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0726 | 0.5393 |
| 45 | 10 | 45 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0742 | 0.5417 |
| 42.5 | 15 | 42.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0772 | 0.5435 |
| 40 | 20 | 40 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0795 | 0.5457 |
| 37.5 | 25 | 37.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0841 | 0.5474 |
| 35 | 30 | 35 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4238 | 0.3660 | 0.8738 | 95.33 | 1.0860 | 0.5485 |
| 32.5 | 35 | 32.5 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4230 | 0.3658 | 0.8738 | 95.33 | 1.0862 | 0.5483 |
| 30 | 40 | 30 | $\langle F \rangle + \langle C \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4238 | 0.3660 | 0.8738 | 95.33 | 1.0859 | 0.5489 |
| 27.5 | 45 | 27.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4298 | 0.3675 | 0.8755 | 95.74 | — | 0.5505 |
| 25 | 50 | 25 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4368 | 0.3697 | 0.8654 | 96.21 | — | 0.5515 |
| 22.5 | 55 | 22.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle$ | 1.4372 | 0.3702 | 0.8660 | 96.28 | — | 0.5519 |
| 20 | 60 | 20 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ | 1.4435 | 0.3727 | 0.8715 | 97.37 | — | 0.5530 |
| 17.5 | 65 | 17.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ | 1.4430 | 0.3722 | 0.8710 | 97.32 | — | 0.5534 |
| 15 | 70 | 15 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ | 1.4432 | 0.3724 | 0.8712 | 97.34 | — | 0.5528 |
| 12.5 | 75 | 12.5 | $\langle F \rangle + \langle B \rangle + \langle A^* \rangle$ | 1.4435 | 0.3727 | 0.8715 | 97.37 | — | 0.5531 |
| 10 | 80 | 10 | $\langle A^* \rangle + F$ | — | — | — | — | — | 0.5537 |
| 7.5 | 85 | 7.5 | $\langle A^* \rangle + F$ | — | — | — | — | — | 0.5544 |
| 5 | 90 | 5 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | — | — | — | — |
| 2.5 | 95 | 2.5 | $\langle A^* \rangle$ | — | — | — | — | — | — |
| Ізоконцентрата 70 мол. % Ho_2O_3 | | | | | | | | | |
| 1 | 29 | 70 | $\langle B \rangle + \langle C \rangle$ | 1.5562 | 0.3580 | 0.8466 | 95.44 | 1.0740 | — |
| 2 | 28 | 70 | $\langle B \rangle + \langle C \rangle$ | 1.5610 | 0.3587 | 0.8465 | 95.46 | 1.0734 | — |
| 3 | 27 | 70 | $\langle B \rangle + \langle C \rangle$ | 1.5579 | 0.3585 | 0.8461 | 95.43 | 1.0730 | — |
| 4 | 26 | 70 | $\langle B \rangle + \langle C \rangle$ | 1.5581 | 0.3590 | 0.8475 | 95.42 | 1.0727 | — |
| 5 | 25 | 70 | $\langle B \rangle + \langle C \rangle$ | 1.5593 | 0.3590 | 0.8466 | 95.41 | 1.0725 | — |
| 10 | 20 | 70 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0720 | — |
| 15 | 15 | 70 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0717 | — |
| 20 | 10 | 70 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0707 | — |
| 25 | 5 | 70 | $\langle C \rangle$ | — | — | — | — | 1.0677 | — |

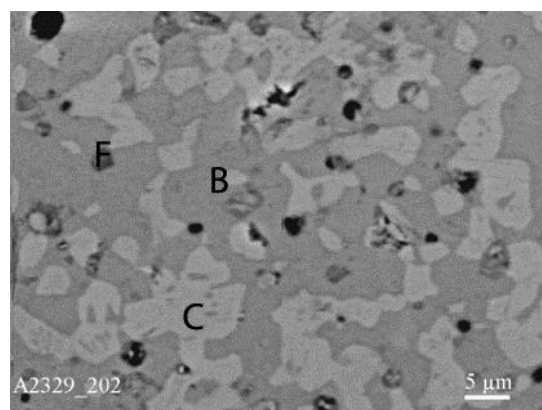
*a**б*

a – 7.5 мол. % CeO_2 –85 мол. % La_2O_3 –7.5 мол. % Ho_2O_3 (A^*+F); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{A}^*-\text{La}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне пори; *б* – 5 мол. % CeO_2 –90 мол. % La_2O_3 –5 мол. % Ho_2O_3 (A^*); *в* – 22.5 мол. % CeO_2 –55 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Ho_2O_3 ($\text{B}+\text{F}$); світла фаза – $\langle\text{B-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, темна фаза $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ і чорне – пори; *г* – 30 мол. % CeO_2 –40 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Ho_2O_3 ($\text{B}+\text{F}+\text{C}$); темна фаза $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза $\langle\text{C-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, сіра фаза – $\langle\text{B-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, і чорне – пори; *д* – 37.5 мол. % CeO_2 –25 мол. % La_2O_3 –37.5 мол. % Ho_2O_3 ($\text{C}+\text{F}$); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Ho}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне – пори; *е* – 10 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Ho_2O_3 ($\text{B}+\text{F}$); світла фаза – $\langle\text{B-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ і чорне пори; *є* – 15 мол. % CeO_2 –42.5 мол. % La_2O_3 –42.5 мол. % Ho_2O_3 ($\text{F}+\text{B}+\text{C}$); *ж* – 15 мол. % CeO_2 –42.5 мол. % La_2O_3 –42.5 мол. % Ho_2O_3 ($\text{F}+\text{B}+\text{C}$); *з* – 40 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Ho_2O_3 ($\text{F}+\text{B}+\text{C}$); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, сіра фаза – $\langle\text{B-Ho}_2\text{O}_3\rangle$, чорне – пори; *і* – 60 мол. % CeO_2 –20 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Ho_2O_3 ($\text{F}+\text{C}$), темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Ho}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне – пори; *к* – 65 мол. % CeO_2 –17.5 мол. % La_2O_3 –17.5 мол. % Ho_2O_3 (F), *л* – 95 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –2.5 мол. % Ho_2O_3 (F).

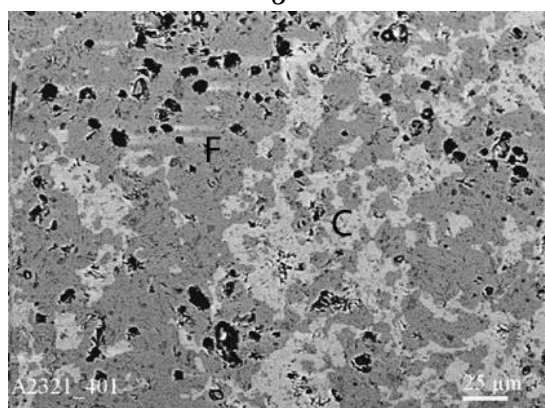
Рисунок 4.19 – Мікроструктури у відбитих електронах зразків системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 після термообробки при 1500 °С:



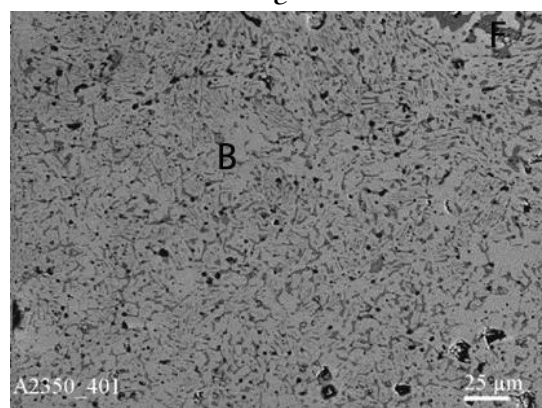
6



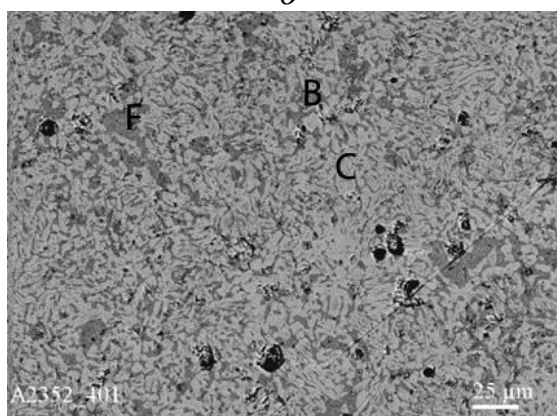
2



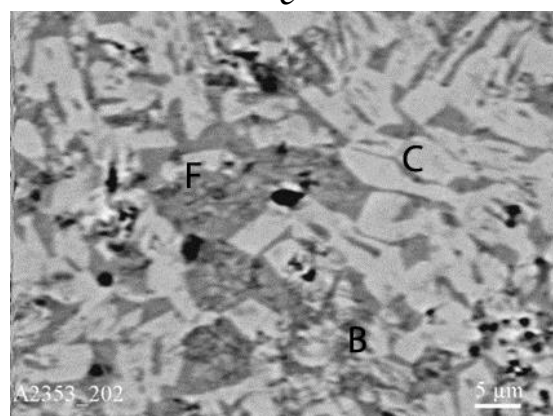
д



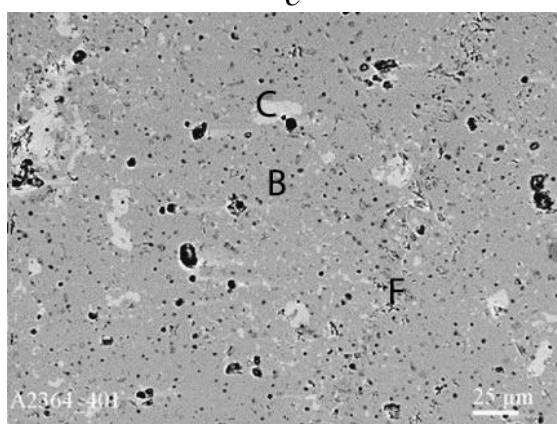
e



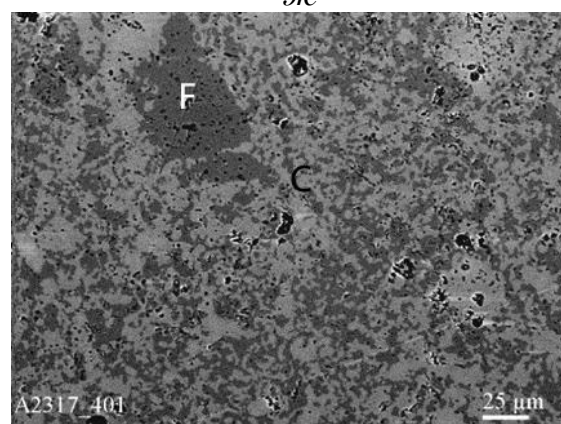
ε



жс

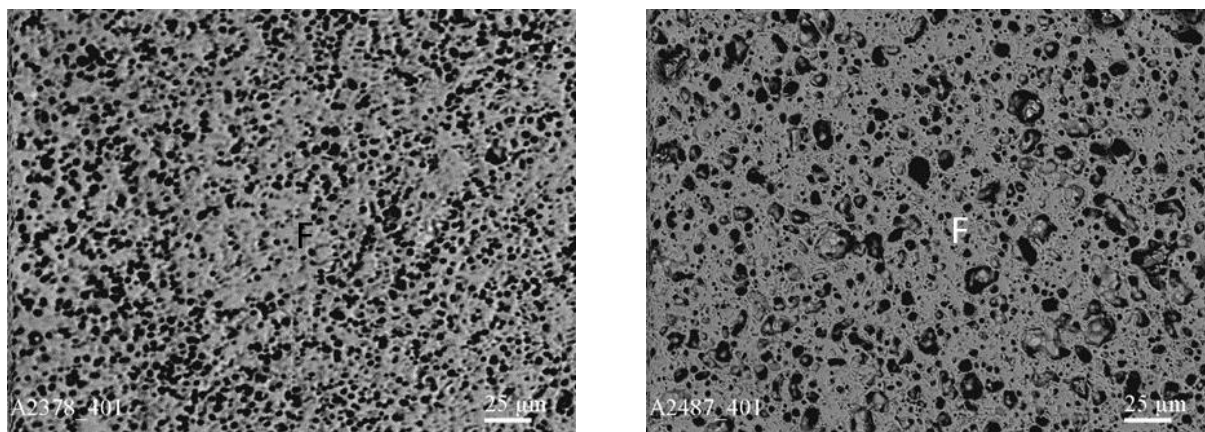


з



i

Рисунок 4.19, аркуш 2



К

Л

Рисунок 4.19, аркуш 3

В дослідженому ізотермічному перерізі спостерігається утворення незначної області гомогенності твердих розчинів на основі моноклінної модифікації оксидів лантановидів. Зазначена область гомогенності витягнута вздовж граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$. Слід зазначити, що утворення моноклінної модифікації характерно для Ho_2O_3 вище 2000°C [96]. При легуванні оксиду гольмію оксидом лантану спостерігається значне зниження температури існування зазначених твердих розчинів (рис. 3.13). При додаванні оксиду церію значного збільшення області гомогенності В- Ho_2O_3 не спостерігається. Гранична розчинність Ce^{4+} в кристалічній ґратці В- Ho_2O_3 становить 4 мол. %. Параметри елементарних твердих розчинів на основі В- Ho_2O_3 змінюються від $a = 1.4540$ нм, $b = 0.3521$ нм, $c = 0.8823$ нм, $\beta = 105.7$ для твердого розчину складу 1 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}49.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}49.5$ мол. % Ho_2O_3 до $a = 1.4176$ нм, $b = 0.3630$ нм, $c = 0.8668$ нм, $\beta = 94.29$ для двофазного зразка (F+B) складу 5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}47.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}47.5$ мол. % Ho_2O_3 та до $a = 1.4208$ нм, $b = 0.3643$ нм, $c = 0.8690$ нм, $\beta = 94.79$ для двофазного зразка (F+B) складу 15 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}42.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}42.5$ мол. % Ho_2O_3 за перерізом $\text{CeO}_2\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Ho}_2\text{O}_3)$ (табл. 4.4). Параметри елементарних твердих розчинів на основі В- Ho_2O_3 змінюються від $a = 1.4238$ нм, $b = 0.3660$ нм, $c = 0.8738$ нм, $\beta = 95.33$ для трифазного зразка

(F+C+B) складу 35 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Ho_2O_3 до $a = 1.42938$ нм, $b = 0.3675$ нм, $c = 0.8755$ нм, $\beta = 95.74$ для двофазного зразка (F+B) складу 27.5 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –27.5 мол. % Ho_2O_3 , а також до $a = 1.4435$ нм, $b = 0.3727$ нм, $c = 0.8715$ нм, $\beta = 97.37$ для трифазного зразка (F+B+A) вздовж променя La_2O_3 –(50мол. % CeO_2 –50 мол. % Ho_2O_3). Характерна мікроструктура гетерогенного зразка (F+B) представлена на рис. 4.19 в. Вказана структура характеризується наявністю двох структурних складових, що розрізняються за контрастом. Матриця відповідає моноклінній структурі оксидів РЗЕ. Темна фаза належить кубічним твердим розчинам зі структурою типу флюориту (F- CeO_2).

Область гомогенності на основі гексагональних твердих розчинів A^* - La_2O_3 увігнута в напрямку кута з великим вмістом оксиду лантану. В дослідженому ізотермічному перерізі діаграми стану системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 при 1500 °C спостерігається звуження області гомогенності в порівнянні з граничними подвійними системами. Концентраційна границя області гомогенності проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах CeO_2 – La_2O_3 (100–75 мол. % La_2O_3) [53] та La_2O_3 – Ho_2O_3 (100–77 мол. % Ho_2O_3) (рис. 3.13). В дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$, однак оксид лантану у повітрі гідратує і замість гексагональної фази La_2O_3 при зазначених режимах охолодження спостерігали утворення гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. Параметри елементарних твердих розчинів на основі $\text{A-La}(\text{OH})_3$ змінюються від $a = 0.6505$ нм, $c = 0.3830$ нм, $c/a = 0.5888$ для твердого розчину складу 35 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Ho_2O_3 до $a = 0.6485$ нм, $c = 0.3816$ нм, $c/a = 0.5884$ для граничного складу твердого розчину 7.5 мол. % CeO_2 –85 мол. % La_2O_3 –7.5 мол. % Ho_2O_3 . Результати рентгенофазового аналізу узгоджуються з даними мікроструктурних досліджень. На рис. 4.19 а-б представлено мікроструктури, що характеризують область гомогенності твердого розчину $\text{A-La}(\text{OH})_3$ та гетерогенну область (A+B). З представлених мікроструктур

слідуює, що тверді розчини на основі гексагональної А-модифікації характеризуються утворенням тріщин це, напевно, пов'язано з тим, що La_2O_3 на повітрі гідратує та переходить в $\text{La}(\text{OH})_3$. Такий перехід відзначається повним, або частковим руйнуванням зразків. Отже, з технологічної точки зору зазначені зразки є не технологічними для використанні в атмосфері повітря. Мікроструктура двофазного зразка (А+В) складу 7.5 мол. % CeO_2 –85 мол. % La_2O_3 –7.5 мол. % Ho_2O_3 (рис. 4.19 а) характеризується наявністю двох структурних складових, що розрізняються за контрастом та морфологією. Матрицю становить фаза, що представлена паркетоподібною майже без пористою структурою. Матриця була ідентифікована як А- $\text{La}(\text{OH})_3$. Темна фаза належить до кубічної структури типу флюориту.

Отже, ізотермічний переоіз потрійної системи CeO_2 – La_2O_3 – Ho_2O_3 при 1500 °С характеризується подібною будовою до вище розглянутої системи на основі оксидів церію, лантану та диспрозію. Встановлено, що при 1500 °С спостерігається утворення двох трифазних (А+В+F, F+С+В) та пяти двофазних (А+F, А+В, F+В, В+С, F+С) областей.

4.4 Фазові рівноваги у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100 °C

4.4.1. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °C

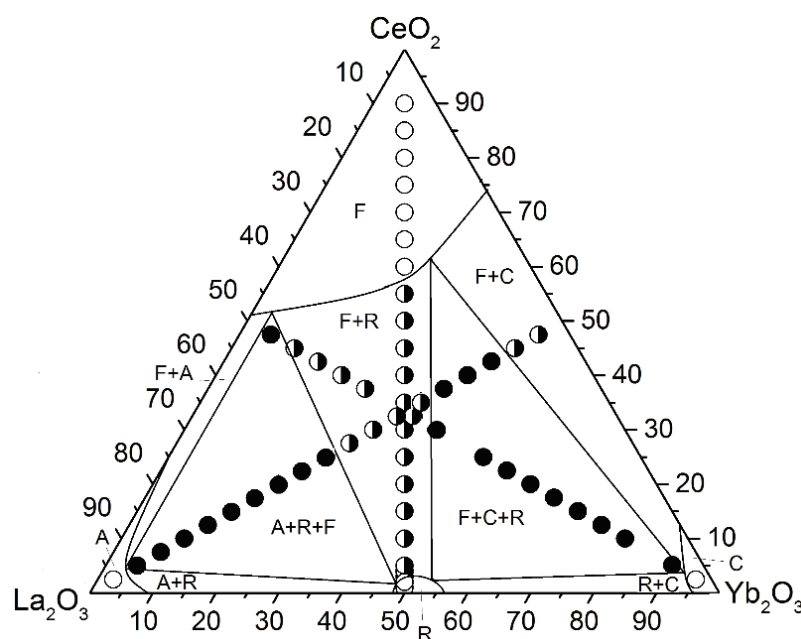
Для дослідження фазових рівноваг в потрійній системі були приготовлені зразки, склади яких лежать на трьох променях: La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Yb_2O_3), CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Yb_2O_3) та Yb_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3). У зазначеній системі при 1500 °C утворення нових фаз не спостерігалось. Встановлено, що при вказаній температурі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 , кубічної (C) модифікацій Yb_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 та упорядкованої фази LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 °C (рис. 4.20).

Вихідний хімічний і фазовий склади зразків, після термообробки при 1500 °C, наведено в таблиці 4.5.

Для встановлення розташування границь фазових полів разом з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 4.21–4.24).

Ізотермічний переріз дослідженої системи при 1500 °C характеризується наявністю значної області гомогенності на основі кубічного твердого розчину зі структурою типу флюориту F- CeO_2 . Концентраційна границя області гомогенності зазначених твердих розчинів вигнута в напрямку зменшення вмісту діоксиду церію і проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ (100–49 мол. % La_2O_3) та $\text{CeO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (100–26 мол. % Yb_2O_3). В даній

системі область гомогенності зазначених твердих розчинів дещо збільшується в порівнянні з іншими системами ряду $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Цей факт пов'язаний з тим, що оксид ітербію входить до ітрієвої підгрупи оксидів лантаноїдів та характеризується меншим іонним радіусом порівняно з Ce^{4+} .



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рисунок 4.20 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$

Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- CeO_2 збільшуються від $a = 0.5409$ нм для чистого CeO_2 до $a = 0.5456$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 55 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}22.5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}22.5$ мол. % Yb_2O_3 , вздовж променя $\text{CeO}_2\text{--}(50$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}50$ мол. % $\text{Yb}_2\text{O}_3)$ (табл.4.5, рис. 4.21). Параметри елементарної комірки твердих розчинів F- CeO_2 змінюються від $a = 0.5382$ нм для двофазного зразка (F+C) складу 47.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}5$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}47.5$ мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5424$ нм для трифазного зразка (R+F+C) складу 42.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{--}15$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{--}42.5$ мол. % Yb_2O_3 та до $a = 0.5455$ нм для двофазного зразка

Таблиця 4.5 – Вихідний хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1500 °С, 80 год

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад | Параметри елементарної комірки фаз, нм | | | | |
|--|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--|----------|----------|----------|----------|
| CeO ₂ | La ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | | <F> | <C> | R | | |
| | | | | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Переріз La ₂ O ₃ –(50 мол. % CeO ₂ – 50 мол. % Yb ₂ O ₃) | | | | | | | | |
| 47.5 | 5 | 47.5 | <F> + <C> | 0.5382 | 1.0446 | – | – | – |
| 45 | 10 | 45 | <F> + <C> | 0.5417 | 1.0454 | – | – | – |
| 42.5 | 15 | 42.5 | R+<F> + <C> | 0.5424 | 1.0464 | – | – | – |
| 40 | 20 | 40 | R+<F> + <C> | 0.5429 | 1.0474 | 0.6019 | 0.5803 | 0.8396 |
| 37.5 | 25 | 37.5 | R+<F> + <C> | 0.5426 | 1.0479 | 0.6019 | 0.5813 | 0,8416 |
| 35 | 30 | 35 | R+<F> | 0.5455 | – | 0.6011 | 0.5807 | 0.8376 |
| 32.5 | 35 | 32,5 | R+<F> | 0.5467 | – | 0.6016 | 0.5813 | 0.8269 |
| 30 | 40 | 30 | R+<F> | 0.5491 | – | 0.6021 | 0.5799 | 0.8379 |
| 27.5 | 45 | 27.5 | R+<F> | 0.5526 | – | 0.6012 | 0.5827 | 0.8347 |
| 25 | 50 | 25 | R+<F>+<A> | 0.5565 | – | 0.6009 | 0.5821 | 0.8368 |
| 22.5 | 55 | 22.5 | R+<F>+<A> | 0.5560 | – | 0.6017 | 0.5815 | 0.8391 |
| 20 | 60 | 20 | R+<F>+<A> | 0.5572 | – | 0.6010 | 0.5822 | 0.8367 |
| 17.5 | 65 | 17.5 | R+<F>+<A> | 0.5577 | – | 0.6013 | 0.5828 | 0.8370 |
| 15 | 70 | 15 | R+<F>+<A> | 0.5570 | – | 0.6016 | 0.5816 | 0.8392 |
| 12.5 | 75 | 12. 5 | R+<F>+<A> | 0.5568 | – | 0.6016 | 0.5816 | 0.8392 |
| 7.5 | 85 | 7.5 | R+<F>+<A> | 0.5578 | – | 0.6017 | 0.5816 | 0,8390 |
| 5 | 90 | 5 | R+<F>+<A> | 0.5568 | – | 0.6010 | 0.5821 | 0.8366 |
| 2.5 | 95 | 2.5 | <A> | – | – | – | – | – |
| Переріз CeO ₂ – (50 мол. % La ₂ O ₃ –50 мол. % Yb ₂ O ₃) | | | | | | | | |
| 1 | 49.5 | 49.5 | R | – | – | 0.6014 | 0.5810 | 0.8382 |
| 2 | 49 | 49 | R | – | – | 0.6016 | 0.5816 | 0.8382 |
| 3 | 48.5 | 48.5 | <F>+ R | 0.5480 | – | 0.6022 | 0.5817 | 0.8383 |
| 4 | 48 | 48 | <F>+R | 0.5478 | - | 0.6132 | 0.5813 | 0.8376 |
| 5 | 47.5 | 47.5 | <F>+R | 0.5379 | – | 0.6011 | 0.5815 | 0.8385 |
| 10 | 45 | 45 | <F>+R | 0.5478 | – | 0.6075 | 0.5756 | 0.8385 |
| 15 | 42.5 | 42.5 | <F>+R | 0.5472 | – | 0.6014 | 0.5816 | 0.8386 |
| 20 | 40 | 40 | <F>+R | 0.5473 | – | 0.6020 | 0.5807 | 0.8378 |

Продовження Таблиці 4.5

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---|------|------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25 | 37.5 | 37.5 | <F>+ R | 0.5470 | – | 0.5995 | 0.5815 | 0.8372 |
| 30 | 35 | 35 | <F>+ R | 0.5468 | – | 0.6017 | 0.5832 | 0.8391 |
| 35 | 32.5 | 32,5 | <F>+ R | 0.5464 | – | 0.6005 | 0.5812 | 0.8373 |
| 40 | 30 | 30 | <F>+ R | 0.5463 | – | 0.5990 | 0.5813 | 0.8405 |
| 45 | 27.5 | 27.5 | <F>+ R | 0.5459 | – | 0.6012 | 0.5764 | 0.8414 |
| 50 | 25 | 25 | <F>+ R | 0.5458 | – | 0.5994 | 0.5830 | 0.8379 |
| 55 | 22.5 | 22.5 | <F>+ R | 0.5456 | – | 0.6021 | 0.5797 | 0.8373 |
| 60 | 20 | 20 | <F> | 0.5454 | – | – | – | – |
| 65 | 17.5 | 17.5 | <F> | 0.5449 | – | – | – | – |
| 70 | 15 | 15 | <F> | 0.5444 | – | – | – | – |
| 75 | 12.5 | 12.5 | <F> | 0.5438 | – | – | – | – |
| 80 | 10 | 10 | <F> | 0.5435 | – | – | – | – |
| 85 | 7.5 | 7.5 | <F> | 0.5430 | – | – | – | – |
| 90 | 5 | 5 | <F> | 0.5423 | – | – | – | – |
| Переріз Yb ₂ O ₃ – (50 мол. % CeO ₂ – 50 мол. % La ₂ O ₃) | | | | | | | | |
| 2.5 | 2.5 | 95 | <C> | – | 1.0447 | – | – | – |
| 5 | 5 | 90 | <C>+<F>+R | 0.5447 | 1.0472 | – | – | – |
| 10 | 10 | 80 | <C>+<F>+R | 0.5447 | 1.0472 | 0.6002 | 0.5823 | 0.8458 |
| 12.5 | 12.5 | 75 | <C>+<F>+R | 0.5443 | 1.0469 | 0.6017 | 0.5785 | 0.8276 |
| 15 | 15 | 70 | <C>+<F>+R | 0.5456 | 1.0475 | 0.6001 | 0.5837 | 0.8383 |
| 17.5 | 17.5 | 65 | <C>+<F>+R | 0.5443 | 1,0472 | 0.6032 | 0.5801 | 0.8389 |
| 20 | 20 | 60 | <C>+<F>+R | 0.5448 | 1,0474 | 0.6017 | 0.5798 | 0.8311 |
| 22.5 | 22.5 | 55 | <C>+<F>+R | 0.5444 | 1.0469 | 0.6019 | 0.5793 | 0.8380 |
| 25 | 25 | 50 | R+<F> | 0.5446 | – | 0.6032 | 0.5823 | 0.8309 |
| 30 | 30 | 40 | R+<F> | 0.5465 | – | 0.6015 | 0.5826 | 0.8386 |
| 32.5 | 32.5 | 35 | R+<F> | 0.5483 | – | 0.5990 | 0.5807 | 0.8369 |
| 37.5 | 37.5 | 25 | R+<F> | 0.5515 | – | 0.6014 | 0.5809 | 0.8376 |
| 40 | 40 | 20 | R+<F> | 0.5524 | – | 0.6015 | 0.5834 | 0.8386 |
| 42.5 | 42.5 | 15 | R+<F> | 0.5542 | – | 0.6026 | 0.5815 | 0.8396 |
| 45 | 45 | 10 | R+<F> | 0.5549 | – | 0.5992 | 0.5826 | 0.8389 |
| 47.5 | 47.5 | 5 | R+<F>+<A> | 0.5557 | – | – | – | – |

(F+R) складу 35 мол. % CeO_2 –30 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Yb_2O_3 , а також до $a = 0.5565$ нм для трифазного зразка (R+F+A) складу 25 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3 –25 мол. % Yb_2O_3 вздовж променя La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Yb_2O_3), табл.4.5, рис. 4.22.

Параметри елементарної комірки твердих розчинів F- CeO_2 змінюються від $a = 0.5557$ нм для трифазного зразка (R+F+A) складу 47.5 мол. % CeO_2 –47.5 мол. % La_2O_3 –5 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5549$ нм для двофазного зразка (R+F) складу 45 мол. % CeO_2 –45 мол. % La_2O_3 –10 мол. % Yb_2O_3 до $a = 0.5444$ нм для трифазного зразка (C+F+R) складу 22.5 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –55 мол. % Yb_2O_3 вздовж променя Yb_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3), табл 4.5, рис.4.23. З наведених даних слідує, що відбувається збільшення параметрів елементарної комірки F- CeO_2 зі збільшенням кількості легуючих домішок. Це пов'язано з тим, що La^{3+} характеризується більшим іонним радіусом в порівнянні з Ce^{4+} та Yb^{3+} . Отже, спостерігається збільшення середнього іонного радіуса при збільшенні концентрації легуючих домішок, або заміщення в кристалічній ґратці відбувається переважно на іони La^{3+} . Встановлено, що при температурі 1500 °С кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту на основі діоксиду церію перебувають у рівновазі з усіма фазами, що утворюються в цій системі.

Характерну мікроструктуру для твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- CeO_2 представлено на рис. 4.25 в. Мікроструктури двофазних зразків (F+R) характеризуються наявністю двох структурних складових, що чітко відрізняються за контрастом (рис. 4.25 а, б). Темна фаза, що складає матрицю, належить упорядкованій фазі зі структурою типу перовскиту LaYbO_3 , а світла фаза, що знаходить в значно меншій кількості, була ідентифікована як твердих розчин зі структурою типу флюориту рис. 4.22 а. Значну площу ізотермічного перерізу дослідженої системи займає трифазна область (R+F+C), рис. 4.20. Мікроструктури гетерогенної області

(R+F+C) характеризуються наявністю трьох структурних складових, що відрізняються за контрастом (рис. 4.25 г-е). З використанням даних ЛРСА встановлено, що темна область збагачена церієм та може бути ідентифікована як фаза F-CeO₂, світла ж фаза, збагачена ітербієм, належить C-Yb₂O₃ і сіра фаза характеризує впорядковану фазу зі структурою типу перовскиту рис. 4.25 г-е.

Вздовж сторони обмежуючої системи La₂O₃-Yb₂O₃ утворюються тверді розчини на основі упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaYbO₃. Розчинність CeO₂ в них становить ~ 3 мол. %.

На дифрактограммі зразка складу 3 мол. % CeO₂-48.5 мол. % La₂O₃-48.5 мол. % Yb₂O₃ утворюються піки, що належать кубічному твердому розчину зі структурою типу флюориту F-CeO₂. Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу перовскиту LaYbO₃ змінюються від $a = 0.6014$ нм, $b = 0.5810$ нм, $c = 0.8382$ нм для складу, що містить 1 мол. % CeO₂-49.5 мол. % La₂O₃-49.5 мол. % Yb₂O₃ до $a = 0.6022$ нм, $b = 0.5817$ нм, $c = 0.8383$ нм для складу, що містить 3 мол. % CeO₂-48.5 мол. % La₂O₃-48.5 мол. % Yb₂O₃ вздовж променя CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Yb₂O₃). Незважаючи на те, що впорядкована фаза зі структурою типу перовскиту займає незначну область гомогенності, вона існує в гетерогенних областях, що займають значну площу ізотермічного перерізу цієї системи при 1500 °C.

В області з великим вмістом оксиду ітербію утворюються тверді розчини на основі кубічної C-модифікації оксидів лантанодів. Область гомогенності зазначених твердих розчинів характеризується не значною протяжністю. Максимальна розчинність CeO₂ в кубічному твердому розчині на основі C-Yb₂O₃ становить 5 мол. %, вздовж променя Yb₂O₃-(50 мол. % CeO₂-50 мол. % La₂O₃), (рис. 4.20).

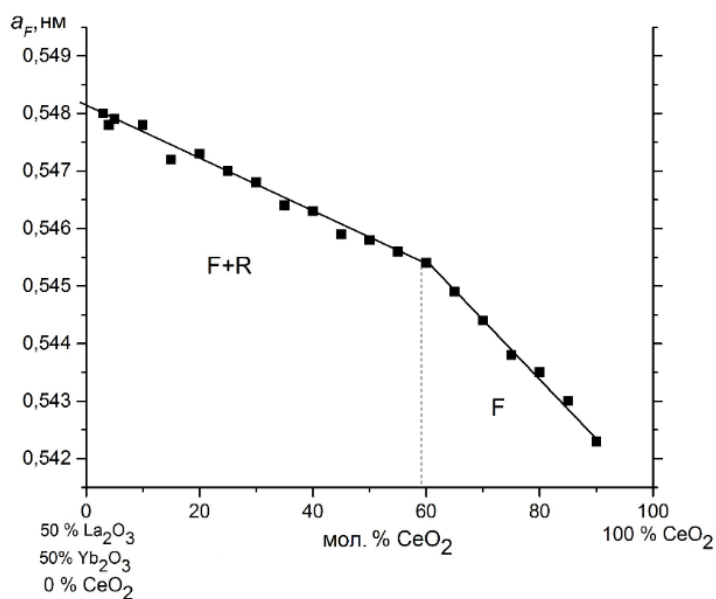


Рисунок 4.21 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Yb_2O_3) після термообробки зразків при 1500 °C

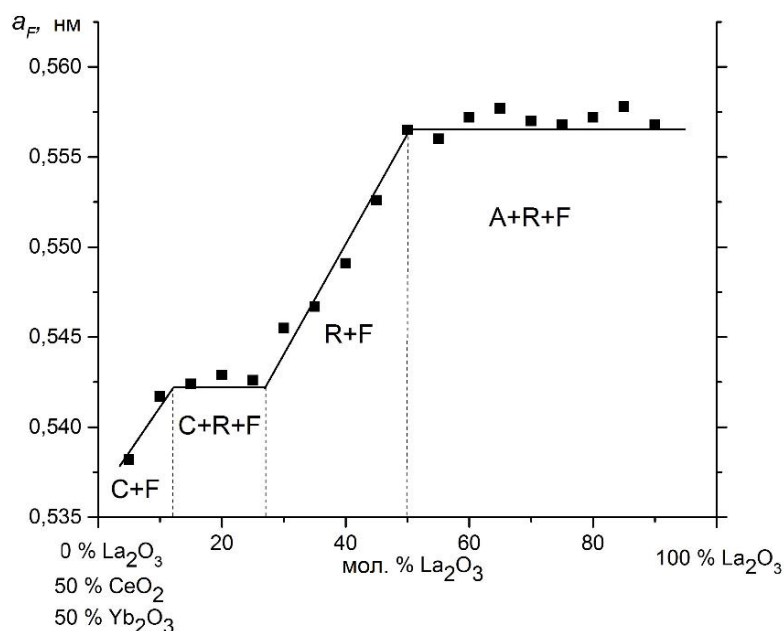


Рисунок 4.22 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Yb_2O_3) після термообробки зразків при 1500 °C

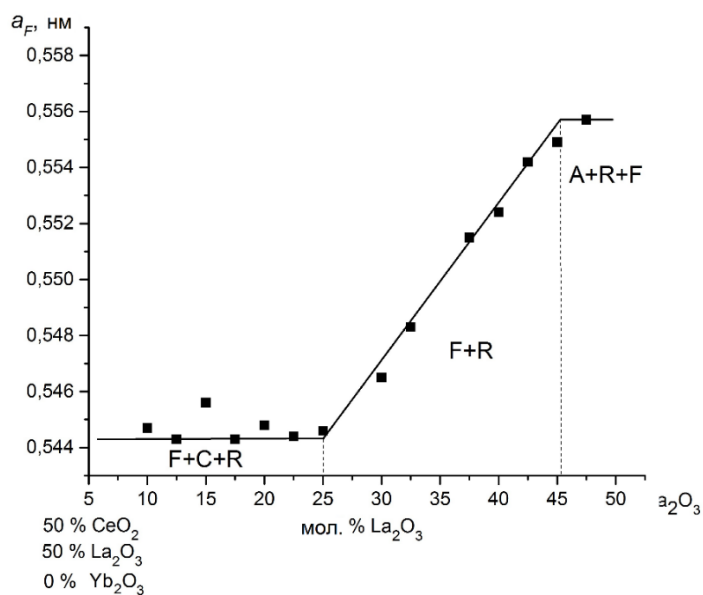


Рисунок 4.23 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом Yb_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3) після термообробки зразків при 1500 °C

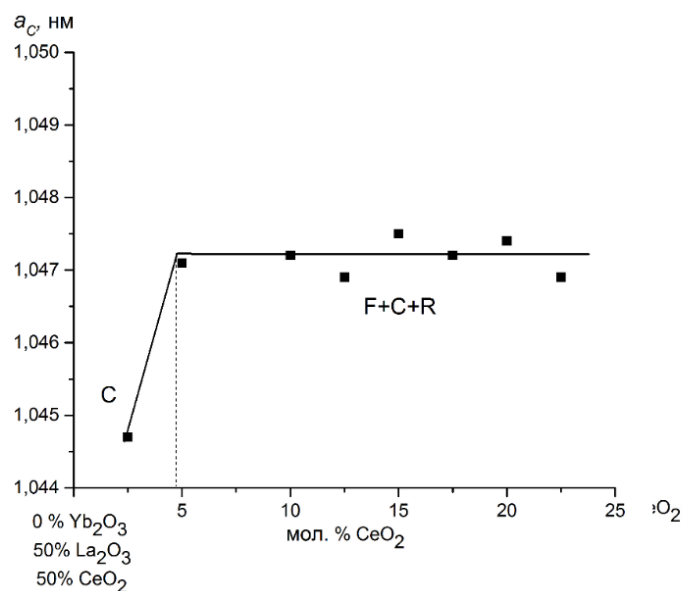
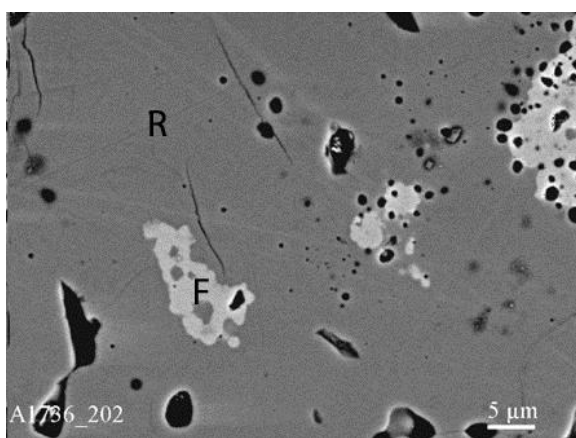
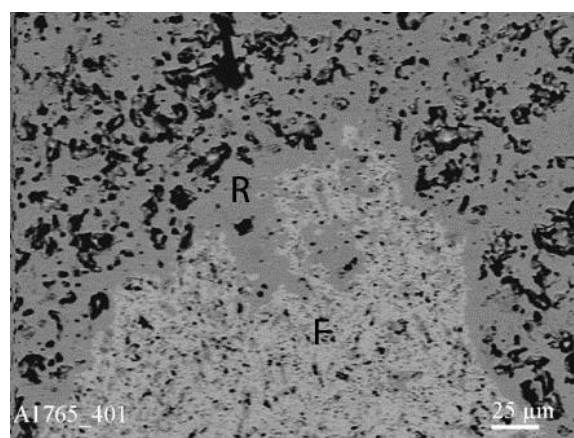


Рисунок 4.24 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту ($\text{C-Yb}_2\text{O}_3$), за перерізом Yb_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3) після термообробки при 1500 °C

Результати мікроструктурних досліджень, щодо межі області гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу узгоджуються з даними рентгенофазового аналізу. Мікроструктура зразка, що містить 2.5 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –95 мол. % Yb_2O_3 характеризує кубічний твердий розчин С-типу Yb_2O_3 рис. 4.25 є. Мікроструктура зразка, що містить 5 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –90 мол. % Yb_2O_3 характеризується трьома структурними складовими та відноситься до трифазної області (R+F+C), рис. 4.25 ж. З використанням даних встановлено, що зазначена область гомогенності значно зменшується зі зменшенням іонного радіуса лантанноїда.

Коли $\text{Ce}_{0.50}\text{La}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ розчиняється в ґратці Yb_2O_3 , ізовалентне заміщення Yb^{3+} на La^{3+} буде зберігати ефективну концентрацію вакансій кисню, а, отже, і ступінь упорядкування. Однак аліовалентне заміщення Ce^{4+} на Yb^{3+} призводить до заповнення цих вакансій киснем. Можна відзначити, що впорядкована фаза С-типу Ln_2O_3 утворюється завдяки впорядкуванню 0.5 вакансії кисню. 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. Параметри елементарної комірки твердих розчинів С- Yb_2O_3 збільшуються від $a = 1.0447$ нм для граничного складу твердого розчину, що містить 2.5 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –95 мол. % Yb_2O_3 до $a = 1.0469$ нм для трифазного зразка (C+F+R), складу 2.5 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –90 мол. % Yb_2O_3 вздовж променя Yb_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % La_2O_3). Параметри елементарної комірки твердих розчинів С- Yb_2O_3 змінюються від $a = 1.0446$ нм для гетерогенного складу (F+C), що містить 47.5 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –47.5 мол. % Yb_2O_3 до $a = 1.0464$ нм для трифазного зразка (C+F+R), складу 42.5 мол. % CeO_2 –15 мол. % La_2O_3 –42.5 мол. % Yb_2O_3 вздовж променя La_2O_3 – (50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Yb_2O_3). Збільшення параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину С-типу, напевно, пов'язано з заміщенням Yb^{3+} на іони з більшим іонним радіусом La^{3+} .

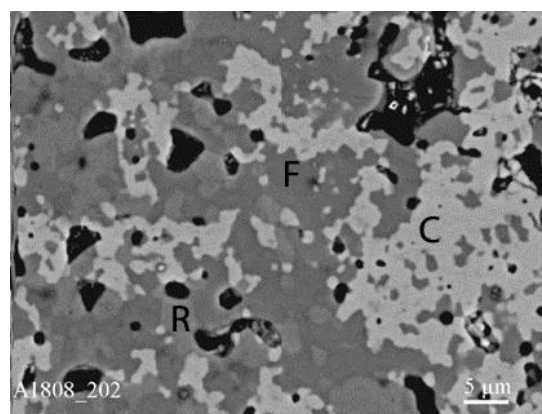
*a**б*

a - 3 мол. % CeO_2 –48.5 мол. % La_2O_3 –48.5 мол. % Yb_2O_3 (F+R); *б* - 55 мол. % CeO_2 –22.5 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Yb_2O_3 (F+R); темна фаза – LaYbO_3 , світла фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ – чорне–пори; *в* - 60 мол. % CeO_2 –20 мол. % La_2O_3 –20 мол. % Yb_2O_3 (F); *г* - 15 мол. % CeO_2 –15 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Yb_2O_3 (R+F+C); *д* - 10 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –80 мол. % Yb_2O_3 (R+F+C); *е* - 5 мол. % CeO_2 –5 мол. % La_2O_3 –90 мол. % Yb_2O_3 (R+F+C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Yb}_2\text{O}_3\rangle$, сіра фаза – LaYbO_3 і чорне – пори; *є* - 2.5 мол. % CeO_2 –2.5 мол. % La_2O_3 –95 мол. % Yb_2O_3 (C); *ж* - 45 мол. % CeO_2 –10 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Yb_2O_3 (F+C); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Yb}_2\text{O}_3\rangle$, чорне - пори; *з* – 22.5 мол. % CeO_2 –55 мол. % La_2O_3 –22.5 мол. % Yb_2O_3 (A+F+R); *и* – 17.5 мол. % CeO_2 –65 мол. % La_2O_3 –7.5 мол. % Yb_2O_3 (A+F+R); темна фаза – $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, світла фаза – $\langle\text{C-Yb}_2\text{O}_3\rangle$, паркетоподібна фаза – $\langle\text{A-La}_2\text{O}_3\rangle$ і чорне–пори.

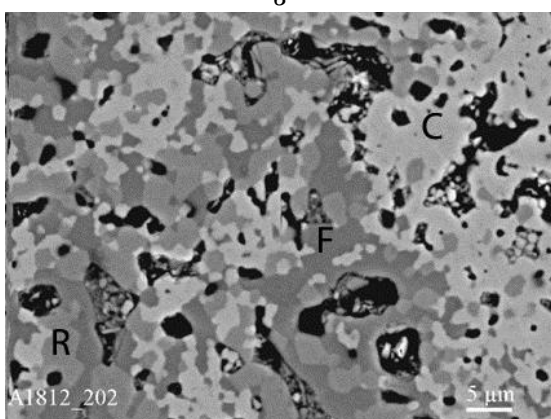
Рисунок 4.25 – Мікроструктури у відбитих електронах зразків системи CeO_2 – La_2O_3 – Yb_2O_3 після термообробки при 1500 °C:



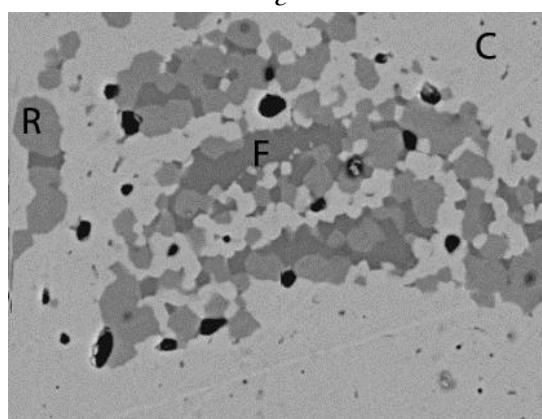
б



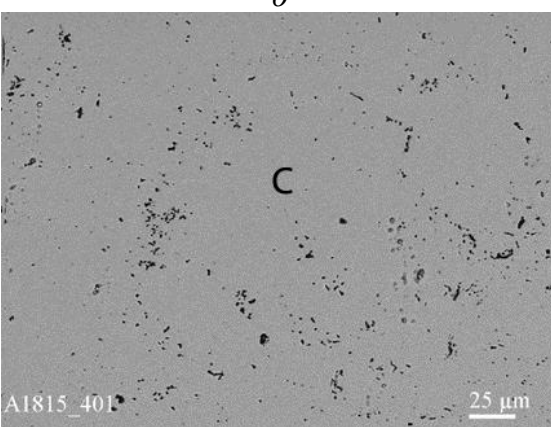
з



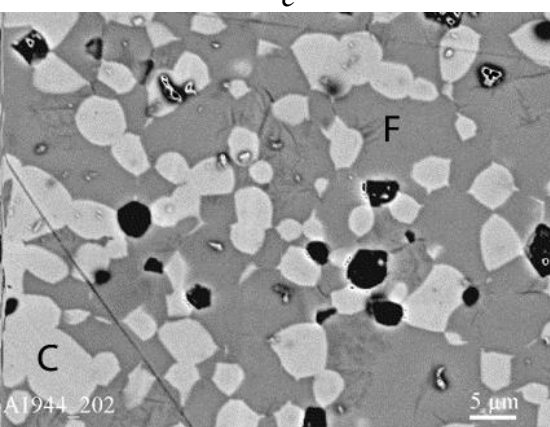
д



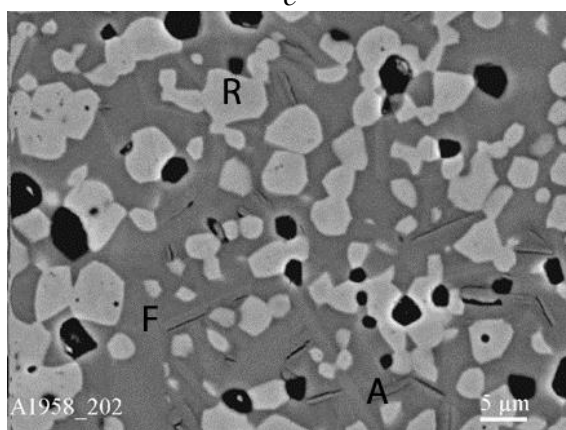
е



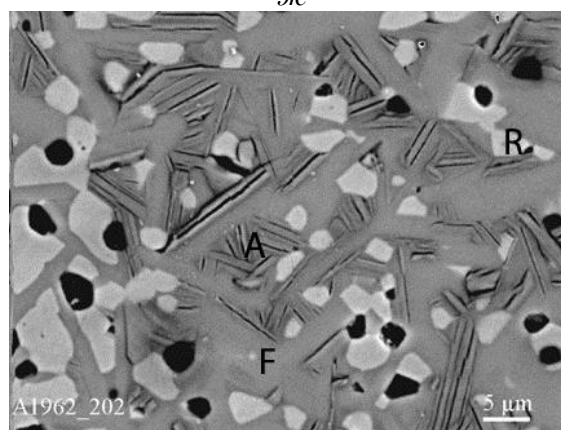
ё



ю



я



яс

Рисунок 4.25, аркуш 2

В куті з великим вмістом оксиду лантану утворюються тверді розчини на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ. Область гомогенності зазначеного твердого розчину звужується в порівнянні з граничними подвійними системами. Зазначений твердий розчин перебуває в рівновазі з упорядкованою фазою зі структурою типу перовскиту LaYbO_3 та кубічними твердими розчинами на основі F-CeO_2 . Мікроструктури гетерогенної області (A+R+F) характеризуються наявністю трьох структурних складових, що відрізняються за контрастом та морфологією (рис. 4.25 з-і). Матрицю, цих складів, утворює сіра фаза, що належить кубічній структурі F-CeO_2 в якій рівномірно по поверхні розподілені фази С- Yb_2O_3 та А- La_2O_3 . Світлі зерна належать кубічній фазі С- Yb_2O_3 .

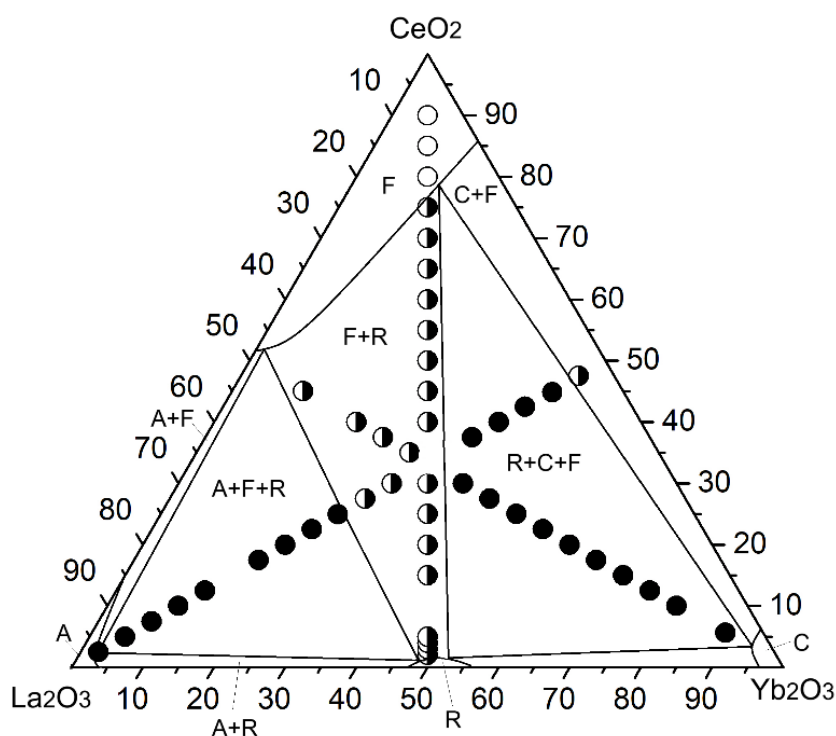
Також, на зазначених мікроструктурах спостерігається утворення фази, що характеризується стержнеподібною структурою. Утворені стержні мають різну направленість та довжину і характеризують тверді розчини А- La_2O_3 . По поверхні структури утворюється значна кількість пор, що розташовані на межі двох кубічних фаз F-CeO_2 та С- Yb_2O_3 (рис. 4.25 з-і).

Таким чином, дослідження фазових рівноваг в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ показало, що в даній системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) із структурою типу флюориту модифікацій CeO_2 , кубічної (С) модифікацій Yb_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 та упорядкованої фази LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним спотворенням. Розчинність CeO_2 у кристалічній ґратці упорядкованої фази типу перовскиту становить ~ 3 мол. %. Встановлено, що ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500°C характеризується наявністю двох трифазних (F+C+R), (A+R+F) та п'яти двофазних (A+F), (A+R), (R+C), (F+R), (F+C) областей.

4.4.2. Ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С має будову, подібну до розглянутого вище перерізу при 1500 °С. При зазначені температурі нові фази не виявлено.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С (рис. 4.26). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків після термообробки при 1100 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при заданій температурі, наведено в табл. 4.5.



○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки

Рисунок 4.26 – Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1100 °С

При зниженні температури від 1500 до 1100 °С спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності, як і при 1500 °С, характеризується кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO₂. Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи La₂O₃-Yb₂O₃.

Параметри елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм для вихідного діоксиду церію до $a = 0.5467$ нм для складу 75 мол. % CeO₂-12.5 мол. % La₂O₃-12.5 мол. % Yb₂O₃, що відноситься до двофазної області (F+R). Зазначені зразки розташовані вздовж променя CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Yb₂O₃). При дослідженні зразків, що розташовані вздовж променю La₂O₃-(50 мол. % CeO₂-50 мол. % Yb₂O₃) спостерігалось збільшення параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту від $a = 0.5436$ нм для гетерогенного зразка (C+F) складу 47.5 мол. % CeO₂-5 мол. % La₂O₃-47.5 мол. % Yb₂O₃ до $a = 0.5489$ нм для зразка, що відповідає трифазній області (C+F+R) і до $a = 0.5490$ нм для двофазного зразка (R+F) складу 32.5 мол. % CeO₂-35 мол. % La₂O₃-32.5 мол. % Yb₂O₃, а також до $a = 0.5518$ нм для трифазного зразка (F+R+A) складу 25 мол. % CeO₂-50 мол. % La₂O₃-25 мол. % Yb₂O₃ (табл. 4.5, рис.28). З представлених результатів слідує, що параметри елементарних комірок F-CeO₂ зростають зі збільшенням кількості легуючих домішок. Це пов'язано з тим, що La³⁺ характеризується більшим іонним радіусом в порівнянні з Ce⁴⁺ та Yb³⁺. Отже, спостерігається збільшення середнього іонного радіуса при збільшенні концентрації легуючих домішок, або заміщення в кристалічній ґратці відбувається переважно на іони La³⁺. Також слід зазначити, що параметри елементарних комірок змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда.

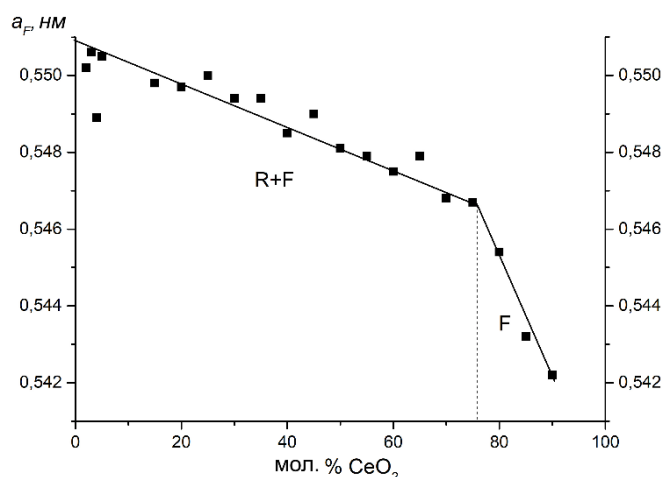


Рисунок 4.27 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом CeO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Yb_2O_3) після термообробки зразків при 1100 °С

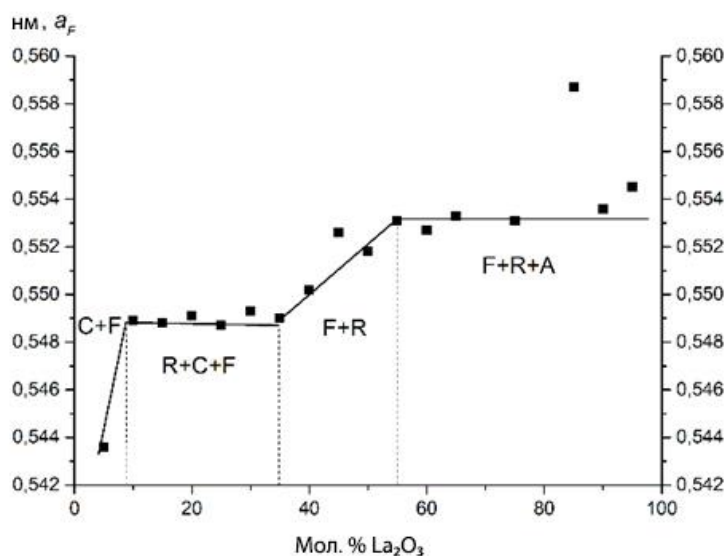


Рисунок 4.28 – Концентраційні залежності параметру елементарної комірки кубічного твердого розчину типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом La_2O_3 –(50 мол. % CeO_2 –50 мол. % Yb_2O_3) після термообробки зразків при 1100 °С

Кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту перебувають в рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в дослідженій системі за температури 1100 °С і утворюють з ними гетерогенні області

В куті збагаченому оксидом ітербію спостерігається утворення області гомогенності кубічних твердих розчинів С-типу. Зазначені тверді розчини перебувають в рівновазі з упорядкованою фазою типу перовскиту, а також твердими розчинами типу флюориту F-CeO₂. Не зважаючи на досить вузьку область гомогенності вказані тверді розчини займають значну площу ізотермічного перерізу враховуючи гетерогенні області (C+F), (R+C+F).

Досліджений ізотермічний переріз характеризується утворенням твердого розчину зі структурою типу перовскиту LaYbO₃. Розчинність CeO₂ в кристалічній ґратці LaYbO₃ становить ~2 мол. %. Параметри елементарної комірки твердих розчинів зі структурою типу перовскиту LaYbO₃ змінюються від $a = 0.6007$ нм, $b = 0.5819$ нм, $c = 0.8384$ нм для складу, що містить 1 мол. % CeO₂–49.5 мол. % La₂O₃–49.5 мол. % Yb₂O₃ до $a = 0.6018$ нм, $b = 0.5815$ нм, $c = 0.8346$ нм для двофазного зразка (F+R) складу, що містить 2 мол. % CeO₂–49 мол. % La₂O₃–49 мол. % Yb₂O₃ вздовж перерізу CeO₂–(50 мол. % La₂O₃–50 мол. % Yb₂O₃). Вздовж перерізу Yb₂O₃–(50 мол. % La₂O₃–50 мол. % CeO₂) спостерігаються наступні зміни параметрів елементарних комірок упорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaYbO₃ від $a = 0.6012$ нм, $b = 0.5828$ нм, $c = 0.8370$ нм для гетерогенного зразка (F+R) складу, що містить 45 мол. % CeO₂–45 мол. % La₂O₃–10 мол. % Yb₂O₃ до $a = 0.6001$ нм, $b = 0.5819$ нм, $c = 0.8338$ нм для трифазного зразка (F+R+C) складу, що містить 32.5 мол. % CeO₂–32.5 мол. % La₂O₃–35 мол. % Yb₂O₃.

Таблиця 4.6 – Вихідний хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ після випалу зразків при 1100 °С, 10300 год

| Хімічний склад, мол. % | | | Фазовий склад | Параметри елементарних комірок фаз, нм | | | | | | |
|---|--------------------------------|--------------------------------|------------------|--|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| CeO ₂ | La ₂ O ₃ | Yb ₂ O ₃ | | <R> | | | <C> | <F> | <A> | |
| | | | | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>a</i> | <i>c</i> |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
| Переріз La ₂ O ₃ –(50 мол. % CeO ₂ –50мол.% Yb ₂ O ₃) | | | | | | | | | | |
| 47.5 | 5 | 47.5 | <C>+<F> | – | – | – | 1.04220 | 0.5436 | – | – |
| 45 | 10 | 45 | <C>+<F> | – | – | – | 1.04450 | 0.5489 | – | – |
| 42.5 | 15 | 42.5 | <C>+<F>+R | 0.5996 | 0.5810 | 0.8384 | 1.04510 | 0.5488 | – | – |
| 40 | 20 | 40 | <C>+<F>+R | 0.6009 | 0.5809 | 0.8382 | 1.04512 | 0.5491 | – | – |
| 37.5 | 25 | 37.5 | <C>+<F>+R | 0.5994 | 0.5811 | 0.8374 | 1.04510 | 0.5487 | – | – |
| 35 | 30 | 35 | <C>+<F>+R | 0.6020 | 0.5810 | 0.8383 | 1.04506 | 0.5493 | – | – |
| 32.5 | 35 | 32.5 | <F>+R | 0.6008 | 0.5795 | 0.8381 | – | 0.5490 | – | – |
| 30 | 40 | 30 | <F>+R | 0.6012 | 0.5892 | 0.8379 | – | 0.5502 | – | – |
| 27.5 | 45 | 27.5 | <F>+R | 0.6042 | 0.5827 | 0.8385 | – | 0.5526 | – | – |
| 25 | 50 | 25 | <F>+R+<A*> | 0.5998 | 0.5879 | 0.8351 | – | 0.5518 | – | – |
| 22.5 | 55 | 22.5 | <F>+R+<A*> | 0.6011 | 0.5822 | 0.8390 | – | 0.5531 | 0.6575 | 0.3856 |
| 20 | 60 | 20 | <F>+R+<A*> | 0.6017 | 0.5814 | 0.8395 | – | 0.5527 | 0.6540 | 0.3837 |
| 17.5 | 65 | 17.5 | <F>+R+<A*> | 0.6031 | 0.5807 | 0.8387 | – | 0.5533 | 0.6531 | 0.3846 |
| 12.5 | 75 | 12.5 | <F>+R+<A*> | 0.6021 | 0.5810 | 0.8400 | – | 0.5531 | 0.6524 | 0.3850 |
| 7.5 | 85 | 7.5 | <F>+R+<A*> | 0.6033 | 0.5803 | 0.8397 | – | 0.5587 | 0.6521 | 0.3838 |
| 5 | 90 | 5 | <F>+R+<A*> | 0.6020 | 0.5789 | 0.8394 | – | 0.5536 | 0.6517 | 0.3832 |
| 2.5 | 95 | 2.5 | <F>+R+<A*> | 0.6059 | 0.5799 | 0.8358 | – | 0.5545 | 0.6528 | 0.3830 |
| Переріз CeO ₂ –(50 мол. % La ₂ O ₃ –50мол.% Yb ₂ O ₃) | | | | | | | | | | |
| 1 | 49.5 | 49.5 | <R> | 0.6007 | 0.5819 | 0.8384 | – | – | – | – |
| 2 | 49 | 49 | <F>+R | 0.6018 | 0.5815 | 0.8346 | – | 0.5502 | – | – |
| 3 | 48.5 | 48.5 | <F>+R | 0.6015 | 0.5809 | 0.8392 | – | 0.5506 | – | – |
| 4 | 48 | 48 | <F>+R | 0.6028 | 0.5816 | 0.8375 | – | 0.5489 | – | – |
| 5 | 47.5 | 47.5 | <F>+R | 0.5981 | 0.5926 | 0.8614 | – | 0.5505 | – | – |
| 15 | 42.5 | 42.5 | <F>+R | 0.6008 | 0.5822 | 0.8371 | – | 0.5498 | – | – |
| 20 | 40 | 40 | <F>+R | 0.6030 | 0.5821 | 0.8393 | – | 0,5497 | – | – |
| 25 | 37.5 | 37.5 | <F>+R | 0.6019 | 0.5816 | 0.8388 | – | 0.5500 | – | – |

Продовження Таблиці 4.6

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 |
|---|------|------|-----------|--------|--------|--------|--------|--------|----|----|
| 30 | 35 | 35 | <F>+R | 0.6017 | 0.5820 | 0.8389 | — | 0.5494 | — | — |
| 35 | 32.5 | 32.5 | <F>+R | 0.6015 | 0.5811 | 0.8379 | — | 0.5494 | — | — |
| 40 | 30 | 30 | <F>+R | 0.6029 | 0.5816 | 0.8390 | — | 0.5485 | — | — |
| 45 | 27.5 | 27.5 | <F>+R | 0.6031 | 0.5813 | 0.8393 | — | 0.5490 | — | — |
| 50 | 25 | 25 | <F>+R | 0.6016 | 0.5827 | 0.8386 | — | 0.5481 | — | — |
| 55 | 22.5 | 22.5 | <F>+R | 0.6024 | 0.5817 | 0.8384 | — | 0.5479 | — | — |
| 60 | 20 | 20 | <F>+R | 0.6018 | 0.5817 | 0.8387 | — | 0.5475 | — | — |
| 65 | 17.5 | 17.5 | <F>+R | — | — | — | — | 0.5479 | — | — |
| 70 | 15 | 15 | <F>+R | — | — | — | — | 0.5468 | — | — |
| 75 | 12.5 | 12.5 | <F>+R | — | — | — | — | 0.5467 | — | — |
| 80 | 10 | 10 | <F> | — | — | — | — | 0.5454 | — | — |
| 85 | 7.5 | 7.5 | <F> | — | — | — | — | 0.5432 | — | — |
| 90 | 5 | 5 | <F> | — | — | — | — | 0.5422 | — | — |
| Переріз Yb ₂ O ₃ –(50 мол. % La ₂ O ₃ –50мол.% CeO ₂) | | | | | | | | | | |
| 45 | 45 | 10 | <F>+R | 0.6012 | 0.5828 | 0.8370 | — | 0.5513 | — | — |
| 40 | 40 | 20 | <F>+R | 0.6018 | 0.5856 | 0.8301 | — | 0.5546 | — | — |
| 37.5 | 37.5 | 25 | <F>+R | 0.6014 | 0.5829 | 0.8373 | — | 0.5514 | — | — |
| 35 | 35 | 30 | <F>+R | 0.6034 | 0.5812 | 0.8384 | — | 0.5489 | — | — |
| 32.5 | 32.5 | 35 | <F>+R+<C> | 0.6001 | 0.5819 | 0.8338 | 1.0472 | 0.5489 | — | — |
| 30 | 30 | 40 | <F>+R+<C> | 0.6003 | 0.5804 | 0.8303 | 1.0445 | 0.5487 | — | — |
| 27.5 | 27.5 | 45 | <F>+R+<C> | 0.6023 | 0.5809 | 0.8383 | 1.0445 | 0.5462 | — | — |
| 25 | 25 | 50 | <F>+R+<C> | 0.6008 | 0.5810 | 0.8382 | 1.0451 | 0.5496 | — | — |
| 22.5 | 22.5 | 55 | <F>+R+<C> | 0.6036 | 0.5793 | 0.8400 | 1.0460 | 0.5497 | — | — |
| 20 | 20 | 60 | <F>+R+<C> | 0.6034 | 0.5817 | 0.8398 | 1.0450 | 0.5493 | — | — |
| 17.5 | 17.5 | 65 | <F>+R+<C> | 0.6033 | 0.5817 | 0.8394 | 1.0451 | 0.5491 | — | — |

Аналогічно, як і кубічні тверді розчини типу флюориту, впорядкована фаза зі структурою типу перовскиту LaYbO_3 перебуває в рівновазі з усіма твердими розчинами, що утворюються в дослідженій системі за температури $1100\text{ }^\circ\text{C}$ і займає значну площу ізотермічного перерізу цієї системи враховуючи гетерогенні області (C+R, F+R, A+R, R+C+F, A+F+R).

4.5 Висновки до розділу

Експериментальні дані, представлені у цьому розділі, опубліковано у [109–113, 115–118, 120, 121, 123, 124].

1. В результаті вперше проведених досліджень щодо фазових рівноваг в потрібних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$) побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем за температур 1500 та $1100\text{ }^\circ\text{C}$ встановлено, що зазначені перерізи мають подібну будову, хоча і характеризуються відмінностями, пов'язаними з поліморфізмом вихідних компонентів.

2. Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються області гомогенності на основі твердих розчинів: кубічних структур F- CeO_2 , C- Nd_2O_3 та гексагональної структури A- La_2O_3 . Система $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуються наявністю трьох двофазних областей (A+F, A+C, F+C) та однієї трифазної області (A+C+F). Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту.

3. Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 та $1100\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та C- Dy_2O_3 , гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . При зниженні температури від 1500 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності при обох температурах

займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$. Вершини концентраційних трикутників (A+B+C) та (F+C+B) направлені в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$.

4. Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при 1500°C містить тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту CeO_2 , кубічної (C) та моноклінної (B) модифікацій Ho_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 . В системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ спостерігається утворення двох трифазних (A+B+F, F+C+B) та пяти двофазних (A+F, A+B, F+B, B+C, F+C) областей. Найбільшу область гомогенності займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO_2 .

5. Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1100°C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту F-CeO_2 , кубічної (C) модифікацій Yb_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 та упорядкованої фази LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. При зниженні температури від 1500 до 1100°C спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності при обох температурах займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F-CeO_2 .

6. Встановлено, що зі зменшенням іонного радіусу Ln^{3+} звужується області гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної модифікації A- Ln_2O_3 , C- Ln_2O_3 , F- CeO_2 .

7. На основі отриманих даних в представленому дослідженні, а також відомостей, що існують в літературних джерелах встановлено, що в ізотермічних перерізах потрійних діаграм стану систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Lu}$) існує незначна область гомогенності на основі впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 . Значного розчинення Ce^{4+} в кристалічній ґратці LaLnO_3 не спостерігається.

РОЗДІЛ 5 ЗАКОНОМІРНОСТІ БУДОВИ ПОТРІЙНИХ CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) СИСТЕМ

На основі вище наведених результатів, а також відомостей, що представлені в літературних джерелах [89–94] встановлено, що у системах ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 за температур 1500 та 1100 °C утворюються тверді розчини заміщення на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів, а також впорядкована фаза зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 . Утворення нових фаз у вказаних системах не спостерігається. Ізотермічні перерізи діаграм стану зазначених систем при 1500 °C мають подібну будову однак спостерігаються деякі відмінності. Зі збільшенням атомного номера спостерігається ускладнення будови ізотермічних перерізів, відбувається зміна фазових полів, за рахунок поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів, та утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту LaLnO_3 .

Аналізуючи системи ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 , встановлено деякі закономірності зі збільшенням порядкового номеру третього компонента.

Для системи CeO_2 – La_2O_3 – Nd_2O_3 при 1500 °C характерне утворення однієї трифазної області (A + C + F) (рис. 5.1.а). Дана система має неперевний ряд твердих розчинів на основі гексагональної модифікації оксидів РЗЕ вздовж граничної подвійної системи La_2O_3 – Nd_2O_3 . Утворення зазначеного неперервного ряду твердих розчинів пов'язано з близькістю іонних радіусів La^{3+} та Nd^{3+} . Область гомогенності зазначеного твердого розчину, для систем ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 , звужується зі збільшенням порядкового номеру третього компонента та зміщується у сторону з великою концентрацією оксиду лантану. Крім того, слід зазначити, що область гомогенності зазначеного твердого розчину звужується в порівнянні з граничними подвійними системами.

Зі збільшенням порядкового номера Ln^{3+} в системах CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$) збільшується кількість трифазних областей до двох:

(A + B + F) і (F + B + C) (рис. 5.1. б, в). Збільшення трифазних областей пов'язано зі збільшенням кількості областей гомогенності в системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}$), а саме внаслідок утворення твердих розчинів на основі моноклінної модифікації $\text{B-Ln}_2\text{O}_3$. Зі збільшенням порядкового номера Ln^{3+} область гомогенності зазначених твердих розчинів зміщуються в сторону з більшою концентрацією оксиду лантану. Це пов'язано з стійкістю зазначеної поліморфної модифікації для оксидів лантаноїдів. Температура фазового перетворення $\text{C} \rightarrow \text{B}$ збільшується від 875 до 1950 та ~ 2100 °C для Sm_2O_3 , Dy_2O_3 та Ho_2O_3 , відповідно [96]. Отже, при легуванні Dy_2O_3 та Ho_2O_3 оксидом лантану відбувається пониження температури зазначеного вище поліморфного перетворення, що сприяє існуванню області гомогенності твердих розчинів на основі $\text{B-Ln}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °C.

Аналогічне твердження можна застосувати для твердих розчинів з кубічною структурою С-типу. Зазначена область гомогенності зміщується вздовж граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ в сторону кута збагаченого Ln_2O_3 , що пов'язано з температурою поліморфного перетворення $\text{C-Ln}_2\text{O}_3$ (рис. 1.1). Для системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ область гомогенності зазначених твердих розчинів розташована в куті збагаченим Dy_2O_3 та спрямована в сторону граничної подвійної системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$. Гранична розчинність С-фази за перерізом $\text{Dy}_2\text{O}_3\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{CeO}_2\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3)$ становить 31 мол.% La_2O_3 (рис. 4.5).

При переході до систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Er}, \text{Yb}$) спостерігається утворення впорядкованої фази зі структурою типу перовскиту R-LaLnO_3 (рис. 5.1. г). Розчинність CeO_2 у кристалічній ґратці упорядкованої фази типу перовскиту вздовж перерізу $\text{CeO}_2\text{--}(50 \text{ мол. \% } \text{La}_2\text{O}_3\text{--}50 \text{ мол. \% } \text{Ln}_2\text{O}_3)$ становить ~ 2 [92] та 3 мол. % для систем $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ та $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$, відповідно (за 1500 °C). Для зазначених систем характерна наявність двох трифазних областей, але іншого фазового складу: (A + F + R) і (F + C + R).

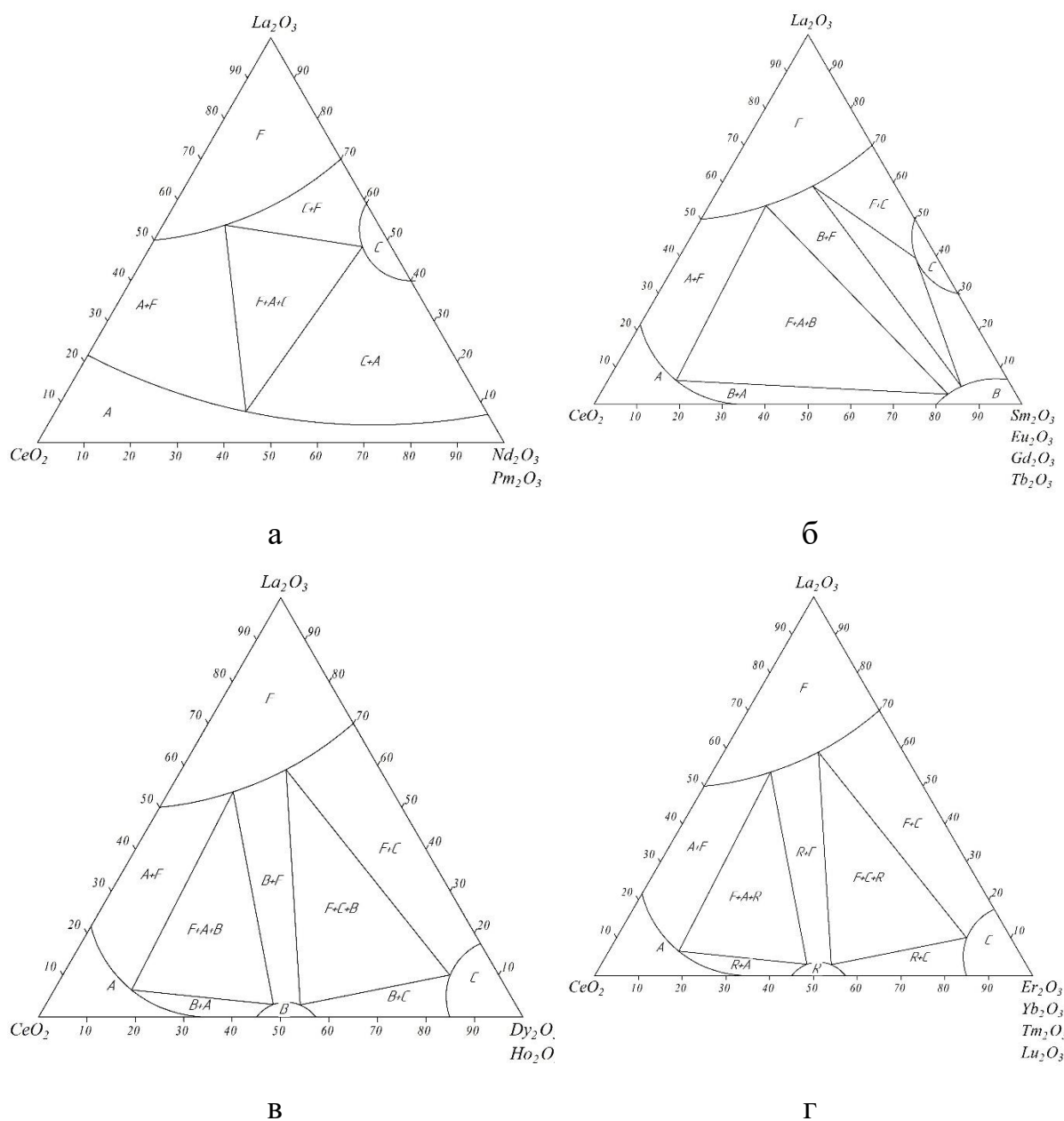


Рисунок 5.1 – Ізотермічні перерізи діаграм стану систем ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3

Найбільшу область гомогенності в системах ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 займають тверді розчини зі структурою типу флюориту F - CeO_2 . Також слід зазначити, що вказані тверді розчини перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в системах ряду CeO_2 – La_2O_3 – Ln_2O_3 . Концентраційна границя області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту вигнута в напрямку зменшення вмісту діоксиду церію.

Встановлено, що зі зменшенням порядкового номера лантаноїдів відбувається деяке звуження зазначеної області гомогенності.

На рис. 5.2 наведено концентраційну залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів F-CeO₂ після термообробки зразків при 1500 °C в системах ряду CeO₂-La₂O₃-Ln₂O₃. Зазначені концентраційні залежності побудована з використанням даних отриманих в представленому дослідженні, а також літературних [69–74] даних. За допомогою концентраційних залежностей елементарних комірок кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту (рис. 5.2) встановлено, що параметри елементарних комірок твердих розчинів змінюються лінійно відповідно до закону Вегарда. При переході від церієвої (Ln = La–Gd) до ітрієвої (Ln = Tb–Lu) підгрупи оксидів РЗЕ спостерігається зміна кута нахилу концентраційної прямої. Це, напевно, пов'язано із зменшенням середнього іонного радіусу Ln³⁺ при заміщенні Ce⁴⁺. Для системи CeO₂-La₂O₃-Yb₂O₃ спостерігається найменший кут нахилу оскільки Yb³⁺ характеризується меншим іонним радіусом (0,086 нм) ніж Ce⁴⁺ (0,090 нм) [73]. Тобто в системі відбувається зменшення середнього іонного радіусу Ln³⁺, що беруть участь в утворенні відповідного твердого розчину. Отже, можна зробити припущення, що зміна кута нахилу прямої залежить від середнього іонного радіусу Ln³⁺ для всіх систем ряду CeO₂-La₂O₃-Ln₂O₃. При пониженні температури відбувається звуження області гомогенності на основі кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту для всіх систем ряду. Це пов'язано з будовою граничних подвійних систем, а також зі зниженням дифузійних процесів.

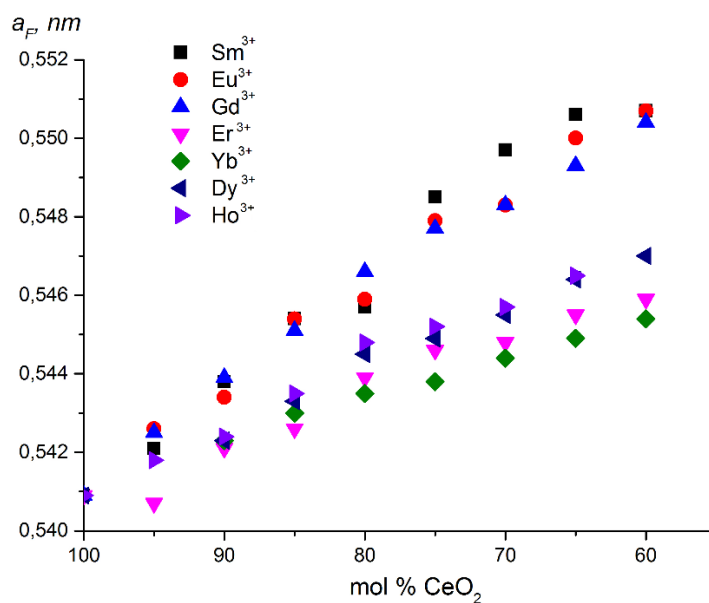


Рисунок 5.2 – Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів F-CeO₂ в системах ряду CeO₂-La₂O₃-Ln₂O₃ за перерізом CeO₂-(50 мол. % La₂O₃-50 мол. % Ln₂O₃) за температури 1500 °С.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

З використанням методів рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії вперше проведено дослідження фазових рівноваг в подвійних $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}=\text{Dy}, \text{Ho}$) і $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Ho}$), а також потрійних системах $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Yb}$). Побудовано елементи діаграм стану чотирьох потрійних систем. Представлено елементи двох та дві повних діаграм стану подвійних систем. Визначено загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в досліджених потрійних системах залежності від іонного радіуса лантанноїда.

Вперше встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ в температурному інтервалі 1500–600 °С утворюються дві області гомогенності на основі кубічних структур типу $\text{C--Ho}_2\text{O}_3$ та F--CeO_2 . Гранична розчинність Ho^{3+} в кристалічній ґратці CeO_2 становить 24, 18 та 12 мол.% за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно. Розчинність Ce^{4+} в кристалічній ґратці $\text{C--Ho}_2\text{O}_3$ становить 25, 20 та 15 мол. % за температур 1500, 1100 та 600 °С, відповідно.

Вперше визначено, межі області гомогенності твердих розчинів, що утворюються системі $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С: $\text{A--Nd}_2\text{O}_3$ (100–95 мол. % Nd_2O_3 та $\text{C--Nd}_2\text{O}_3$ (65–40 мол. % Nd_2O_3), F--CeO_2 (30–0 мол. % CeO_2).

Вперше побудовано повну діаграму стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ в інтервалі 2400–1000 °С на основі одержаних даних та з використанням результатів, що містять літертурні джерела. Для цієї системи характерно утворення твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Встановлено, що тверді розчини на основі моноклінної В-модифікації Dy_2O_3 утворюються при температурі ≤ 1800 °С. З пониженням температури спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі.

Вперше встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються області гомогенності на основі твердих розчинів: кубічних структур F--CeO_2 , $\text{C--Nd}_2\text{O}_3$ та гексагональної структури $\text{A--La}_2\text{O}_3$. Система $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$ характеризуються наявністю трьох двофазних областей (A+F , A+C , F+C) та однієї трифазної області (A+C+F). Найбільшу площу дослідженого ізотермічного перерізу займають кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту.

Вперше встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при 1500 та $1100\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій зі структурою типу флюориту CeO_2 та $\text{C--Dy}_2\text{O}_3$, гексагональної (A) та моноклінної (B) модифікації Ln_2O_3 . При зниженні температури від 1500 до $1100\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігається звуження всіх областей гомогенності, що утворюються в дослідженій системі. Найбільшою областю гомогенності при обох температурах займає кубічний твердий розчин зі структурою типу флюориту F--CeO_2 . Зазначена область гомогенності вигнута в сторону граничної подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$.

Вперше встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ за температури $1500\text{ }^\circ\text{C}$ містить дві трифазні (A+B+F , F+C+B) та п'ять двофазних (A+F , A+B , F+B , B+C , F+C) областей.

Встановлено, що у системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ за температури 1500 та $1100\text{ }^\circ\text{C}$ утворюються упорядкована фаза LaYbO_3 (R), що кристалізується в структурі перовскиту з ромбічним викривленням. Значного розчинення Ce^{4+} в кристалічній ґратці LaLnO_3 не спостерігається.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Haxel G. B., Hedrick J. B.; Orris G. J. Supporting Sound Management of Our Mineral Resources: Rare Earth Elements. *Critical Resources for High Technology*. 2002. P 4.
2. M. Khalid Hossain, Gazi A. Raihan, Md Ali Akbar, Mirza Humaun Kabir Rubel, Mohammad Hafez Ahmed, Md. Ishak Khan, Shahadat Hossain, Sapan Kumar Sen, M. I. E. Jalal, A. El-Denglawey. Current Applications and Future Potential of Rare Earth Oxides in Sustainable Nuclear, Radiation, and Energy Devices: A Review. *ACS Appl. Electron. Mater.* 2022. Vol 4. No 7. P. 3327–3353.
3. Tauseef M., Faisl M., Muhammad S., Muhammad R. Novel photocatalyst and antibacterial agent; direct dual Z-scheme ZnO–CeO₂–Yb₂O₃ heterostructured nanocomposite. *Sol. Stat. Scien.* 2020. Vol. 109. P. 106446–106458.
4. Reisfeld R., Industrial applications of rare earths in fiber optics, luminescent solar concentrators and lasers. *Inorg. Chim. Acta*. 1987. Vol. 140. P. 345–350.
5. Guanming Q., Xikum L., Tai Q., Haitao Z., Honghao Y., Ruiting M. Application of rare earths in advanced ceramic materials. *J. Rare Earths*. 2007. Vol. 25. No. 2. P. 281–286.
6. Yonushonis T.M. Overview of thermal barrier coatings in diesel engines. *J. Therm. Spray Technol.* 1997. Vol. 6. No. 1. P. 50–56.
7. Singh M., Zappa D., Comini E. Solid oxide fuel cell: Decade of progress, future perspectives and challenges. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. No 54. P. 27643–27674.
8. Zhou X. D. Fuel cells – solid oxide fuel cells. *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources. Overview*. 2009. P. 1–16.
9. Jacobson A. J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22. No 3. P. 660–674.

10. Yang C., Lu Y., Zhang L., Kong Z., Yang T., Tao L., Zou Y., Wang S. Defect Engineering on CeO₂-Based Catalysts for Heterogeneous Catalytic Applications. *Small Structures*. 2021. Vol. 2. No. 12. P. 2100058.
11. Lu G., Zheng H., Lu J., Wang G., Huang X. (2020). Review of recent research work on CeO₂-based electrocatalysts in liquid-phase electrolytes. *Journal of Power Sources*. 2020. Vol. 480. P. 229091.
12. Li T., Tsyshevsky R., McEntee M., Durke E. M., Karwacki C., Rodriguez E. E., Kuklja M. M. Aliovalent-Doping Effects on the Surface Activity of Mesoporous CeO₂ toward Nerve Agent Simulant DMMP Decomposition. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2022. Vol. 126. No. 42. P. 17923–17934.
13. Yujin Chen, Xiuqin Lin, Yanfu Lin, Zundu Luo, Yidong Huang. Spectroscopic properties of Yb³⁺ ions in La₂(WO₄)₃ crystal. *Solid State Communications*. 2004. Vol. 132. No. 8. P. 533–538.
14. Xinghong Gong, Feibing Xiong, Yanfu Lin, Qiguang Tan, Zundu Luo, Yidong Huang. Crystal growth and spectral properties of Pr³⁺:La₂(WO₄)₃. *Materials Research Bulletin*. 2007. Vol. 42. No. 3. P. 413–419.
15. Asati A., Santra S., Kaittanis Ch., Nath S., Perez J.M. Oxidase-Like Activity of Polymer-Coated Cerium Oxide Nanoparticles. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2009. Vol. 48. No. 13. P. 2308.
16. Zahra Salehi, Sahar Zinatloo-Ajabshir, Masoud Salavati-Niasari, Dysprosium cerate nanostructures: facile synthesis, characterization, optical and photocatalytic properties. *Journal of rare earths*. 2017. Vol. 35. No. 8. P. 805.
17. Kasyanova A. V., Lyagaeva J. G., Vdovin G. K., Murashkina A. A., Medvedev D. A. Transport properties of LaYbO₃-based electrolytes doped with alkaline earth elements. *Electrochimica Acta*. 2023. Vol. 439. P. 141702.
18. Zhang W., Hu Y.H. Progress in proton-conducting oxides as electrolytes for low-temperature solid oxide fuel cells: from materials to devices. *Energy Sci. Eng.* 2021. Vol. 9. P. 984–1011.

19. Boubchir M., Aourag H. Materials genome project: Mining the ionic conductivity in oxide perovskites. *Materials Science and Engineering: B*. 2021. Vol. 267. P. 114984.
20. Tryus M., Nikolaev K. V., Makhotkin I. A., Schubert Jü., Kibkalo L., Danylyuk S., Giglia A., Nicolosi P., Juschkin L. Optical and structural characterization of orthorhombic LaLuO_3 using extreme ultraviolet reflectometry. *Thin Solid Films*. 2019. Vol. 680. P. 94–101.
21. R. Fiorenza, S. Scirè, A. Gulino, Ru-Pd bimetallic catalysts supported on CeO_2 -oxides as efficient systems for H_2 purification through CO preferential oxidation. *Catalysts*. 2018. Vol. 8. P. 203.
22. A. Le Gal, S. Abanades. Dopant incorporation in ceria for enhanced water-splitting activity during solar thermochemical hydrogen generation. *J. Phys. Chem. C*. 2012. Vol. 116. P. 13516–13523.
23. L. Vivier, D. Duprez. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry. *Chem. Sus. Chem.* 2010. Vol. 3. No. 6. P. 654–678.
24. C. Yang, X. Yu, P.N. Pleßow, S. Heißler, P.G. Weidler, A. Nefedov, F. Studt, Y. Wang, C. Woll. Rendering photoreactivity to ceria: the role of defects. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56. P. 14301–14305.
25. R. Fiorenza, M. Bellardita, T. Barakat, S. Scirè, L. Palmisano. Visible light photocatalytic activity of macro-mesoporous TiO_2 - CeO_2 inverse opals. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 2018. Vol. 352. P. 25–34.
26. V. Esposito, D.W. Ni, Z. He, W. Zhang, A.S. Prasad, J.A. Glasscock, C. Chatzichristodoulou, S. Ramousse, A. Kaiser. Enhanced mass diffusion phenomena in highly defective doped ceria. *Acta Mater.* 2013. Vol. 61. P. 6290–6300.
27. L.M. Cook. Chemical processes in glass polishing. *J. Non Cryst. Solids*. 1990. Vol. 120. P. 152–171.
28. J.B. Hedrick, S.P. Sinha. Cerium-based polishing compounds: discovery to manufacture. *J. Alloys Compd.* 1994. Vol. 207–208. P. 377–382.

- 29.P. Janoš, J. Ederer, V. Pilařová, J. Henych, J. Tolasz, D. Milde, T. Opletal. Chemical mechanical glass polishing with cerium oxide: effect of selected physico-chemical characteristics on polishing efficiency. *Wear*. 2016. Vol. 362–363. P. 114–120.
- 30.M.F. Montemor. Functional and smart coatings for corrosion protection: a review of recent advances. *Surf. Coat. Technol.* 2014. Vol. 258. P. 17–37.
- 31.C.E. Castano, M.J. O’Keefe, W.G. Fahrenholtz. Cerium-based oxide coatings. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* 2015. Vol. 19. No. 2. P. 69–76.
- 32.V.P. Kumar, Y.S. Reddy, P. Kistaiah, G. Prasad, C.V. Reddy. Thermal and electrical properties of rare-earth co-doped ceria ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 2008. Vol. 122. P. 711.
- 33.J. Yang, B. Ji, J. Si, Q. Zhang, Q. Yin, J. Xie, C. Tian. Synthesis and properties of ceria based electrolyte for IT-SOFCs. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2016. Vol. 41. P. 15979–15984.
- 34.T.S. Stefanik, H.L. Tuller. Ceria-based gas sensors. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2001. Vol. 21. P. 1967–1970.
- 35.C. Chatzichristodoulou, P.T. Blennow, M. Søgaaard, P.V. Hendriksen, M.B. Mogensen. Ceria and its use in solide oxide cells and oxygen membranes. Catalytic Science Series Catalysis by Ceria and Related Materials. *Imperial College Press*. 2013. P. 623–782.
- 36.V.K. Ivanov, A. Shcherbakov, A. Usatenko. Structure-sensitive properties and biomedical applications of nanodispersed cerium dioxide. *Russ. Chem. Rev.* 2009. Vol. 78. P. 855.
- 37.I. Celardo, J.Z. Pedersen, E. Traversa, L. Ghibelli. Pharmacological potential of cerium oxide nanoparticles. *Nanoscale*. 2011. Vol. 3. P. 1411–1420.
- 38.B.C. Nelson, M.E. Johnson, M.L. Walker, K.R. Riley, C.M. Sims. Antioxidant cerium oxide nanoparticles in biology and medicine. *Antioxidants*. 2016. Vol. 5. P. 15.

39. C. Walkey, S. Das, S. Seal, J. Erlichman, K. Heckman, L. Ghibelli, E. Traversa, J. F. McGinnis, W. T. Self. Catalytic properties and biomedical applications of cerium oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Nano*. 2015. Vol. 2. P. 33–53.
40. Cao X., Vassen R., Fischer W., Tietz F., Jungen W., Stöver D. Lanthanum–cerium oxide as a thermal barrier-coating material for high-temperature applications. *Advanced Materials*. 2003. Vol. 15. P. 1438–1442.
41. Balaram V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. *Geoscience Frontiers*. 2019. Vol. 10. No. 4. P. 1285–1303.
42. Xiaohui Li, Xiaojun Kuang, Junliang Sun. Rare Earth Elements based Oxide Ion Conductors. *Inorganic Chemistry Frontiers*. 2021. Vol. 5.
43. Лопато Л. М., Шевченко А. В., Куцевский А. Е., Тресвятский С. Г., Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах. *Изв. АН СССР. Неорган. Материалы*. 1974. Том. 10. № 8. 1481–1487 с.
44. Matvei Zinkevich. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progress in Materials Science*. 2007. Vol. 52. No. 4. P. 597–647.
45. Zhang Yumin; Jung In-Ho. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y). *Calphad*. 2017. Vol. 58. P. 169–203.
46. Su W., Yang L., Li B. Optical properties and thermal stability of LaYbO₃ ternary oxide for high-k dielectric application. *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 7. P. 2526–2530.
47. V.M. Goldschmidt. Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*. 1926. Vol 14. P. 477–485.
48. M. Mogensen, N.M. Sammes, G.A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ion*. 2000. Vol. 129. P. 63–94.

49. B.T. Kilbourn. Cerium and Cerium Compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2003.
50. Amal A. Atran, Fatma A. Ibrahim, Mohamed S. Hamdy. Functionalization and applications of the versatile CeO₂ nanoparticles: A review. *Inorganic Chemistry Communications*. 2024. Vol. 163. P. 112359.
51. Ivanovskaya M.I., Frolova E.V., Kotikov D.A., Sadykov V.A. Features of crystal structure nanoceramics based on CeO₂–ZrO₂–La₂O₃. In: *Reports of the first international scientific conference “nanostructural materials”*. 2008. P. 291–292.
52. Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M. Measurement and calculation of the ZrO₂–La₂O₃–CeO₂ phase diagram. *Calphad*. 1996. Vol. 20. No. 1. P. 95–108.
53. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Sameljuk A. V., Sayir A. Phase relation studies in the CeO₂–La₂O₃ system at 1100–1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2011. Vol. 31. P. 1277–1283.
54. Самойлова О.В., Михайлов Г.Г., Макровец Л.А. Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе Cu₂O–CeO₂–Ce₂O₃–La₂O₃. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*. 2017. Vol. 16/17. No. 1. P. 16–23.
55. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Crystal Phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition Systems, Ln₂Ce₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 2003. Vol. 111. No. 12. P. 902–906.
56. Christin M. Hamm, Lambert Alff, Barbara Albert. Synthesis of Microcrystalline Ce₂O₃ and Formation of Solid Solutions between Cerium and Lanthanum Oxides. *ZAAC - Journal of Inorganic and General Chemistry*. 2014. Vol. 640. No. 6. P. 1050–1053.
57. Gong Wei-ping, Zhang Rui, Chen Zhong-sheng. Thermodynamic modelling and applications of Ce–La–O phase diagram. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 2011. Vol. 12. P. 2671–2776.

58. Belliere V., Joorst G., Stephan O., de Groot F. M. F., Weckhuysen B. M. Phase segregation in cerium-lanthanum solid solutions. *J Phys Chem B*. 2006. Vol. 110. P. 9984–9990.
59. Brauer G., Gradinger H. Heterotype mixed phases among rare earth oxides. *Anorg Allgem Chem*. 1954. Vol. 276. P. 209–226.
60. Minkova N., Aslanian S. Isomorphic substitutions in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system at 850 °C. *Cryst Res Technol*. 1989. Vol. 24. P. 351–354.
61. M. Hrovat, J. Holc, S. Bernik, D. Makovec. Subsolidus phase equilibria in the NiO--CeO_2 and $\text{La}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$ systems. *Materials Research Bulletin*. 1998. Vol. 33. No. 8. P. 1175–1183.
62. Luping Li, Robert Kasse, Satyajit Phadke, Wei Qiu, Ashfia Huq, Juan C. Nino. Ionic conductivity across the disorder–order phase transition in the $\text{NdO}_{1.5}\text{--CeO}_2$ system. *Solid State Ionics*. 2012. Vol. 221. P. 15–21.
63. T. Vanderah. *Electronic Materials and Applications 2011 Meeting, Orlando, FL*. 2011.
64. V. Grover, S.N. Achary, A.K. Tyagi. Structural analysis of excess-anion C-type rare earth oxide: a case study with $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1.5+x/2}$ ($x = 0.20$ and 0.40). *J. Appl. Crystallogr*. 2003. Vol. 36. P. 1082–1084.
65. Horlait D., Claparède L., Clavier N., Szenknect S., Dacheux N., Ravaux J., Podor R. Stability and structural evolution of $\text{Ce(IV)}_{(1-x)}\text{Ln(III)}_{(x)}\text{O}_{(2-x/2)}$ solid solutions: a coupled $\mu\text{-Raman/XRD}$ approach. *Inorganic Chemistry*. 2011. Vol. 50. No. 15. P. 7150–7161.
66. Yasuro Ikuma; Eriko Shimada; Nobuko Okamura. Effect of Nd_2O_3 Concentration on the Defect Structure of $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$. *Solid Solution*. 2005. Vol. 88. No. 2. P. 419–423.
67. Hagiwara T., Kyo Z., Manabe A., Yamamura H., Nomura, K. J. Formation of C-type rare earth structures in the $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ system: a factor in the decrease in oxide-ion conductivity. *Ceram. Soc. Jpn*. 2009. Vol. 117. P. 1306–1310.

- 68.V. Grover; S.V. Chavan; P. Sengupta; A.K. Tyagi. CeO₂–YO_{1.5}–NdO_{1.5} system: An extensive phase relation study. *Journal of the European Ceramic Society*. 2010. Vol. 30. No. 15. P. 3137–3143.
- 69.Nitani H., Nakagawa T., Yamanouchi M., Osuki T., Yuya M., Yamamoto T. A. XAFS and XRD study of ceria doped with Pr, Nd or Sm. *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. No. 15. P. 2076–2081.
- 70.Nandi Chiranjit, Shafeeq Muhammed, Kesari Swayam, Rao Rekha, Grover V., Prakash Amrit, Tyagi A.K. Structural and thermal expansion studies in ternary ThO₂–CeO₂–NdO_{1.5} system: Mimicking actinide substituted ThO₂. *Journal of Nuclear Materials*. 2019. Vol. 520. P. 226–234.
- 71.Grover V., Tyagi A.K. Inter matrix fuels: materials for futuristic nuclear reactors. *Founder's day special issue*. 2008. Vol. 297. P. 160–164.
- 72.Grover V., Tyagi A.K. Ternary phase relations in CeO₂–DyO_{1.5}–ZrO₂ system. *Ceramics International*. 2013. Vol. 39. P. 7563–7569.
- 73.Kornienko O. A., Andrievska O. R. Phase equilibria in the Systems with ZrO₂, CeO₂ and Dy₂O₃. *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. Collective monograph, 4th ed.* 2020. P. 155–179.
- 74.A. O. Makudera, S. Lakiza, O. V. Dudnik. Hypothetical CeO₂–Ln₂O₃ phase diagrams (Ln = yttrium lanthanides, Y₂O₃). *Uspih materialoznavstva*. 2023.
- 75.Mandal B. P., Roy M., Grover V., Tyagi A. K. X-ray diffraction, μ -Raman spectroscopic studies on CeO₂–RE₂O₃ (RE=Ho, Er) systems: Observation of parasitic phases. *Journal of Applied Physics*. 2008. Vol. 103. No. 3. P. 033506.
- 76.Mandal B. P., Grover V., Roy M., Tayagi A. K. X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb₂O₃- and Tm₂O₃-substituted CeO₂. *Journal of American Society*. 2007. Vol. 90. No. 9. P. 2961–2965.
- 77.Małecka M. A., Delgado J. J., Kępiński L. J., Jose C. Structure transformations and reducibility of nanocrystalline Ce_{1-x}Yb_xO_{2-(x/2)} mixed oxides. *Catalysis Today*. 2012. Vol. 187. No. 1. P. 56–64.

78. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A., Bykov O. I., Sameliuk A. V., Bohatyriova Z. D. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019 Vol. 39. No. 9. P. 2930–2935.
79. Coutures J., Sibieude F., Foex M. Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxides de lanthane avec les sesquioxides de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante. *J. Solid State Chem.* 1976. Vol. 17. No. 4. P. 377–384.
80. Торопов С. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. Л. : Наука. 1987.
81. Zhang Y. Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxide. Supervisor: Prof In-ho Jung McGill University. 2016.
82. Coutures J., Rouanet A., Verges R. *J. Solid State Chem.* 1976. Vol. 17. No 1–2. P. 171–182.
83. Berndt U., Sibieude F., Foex M. *J. Solid State Chem.* 1976. Vol. 17. P. 377–384.
84. Moreau J.M. *Mater. Res. Bull.* 1968. Vol. 3. No. 5. P. 427–432.
85. Muller-Buschbaum Hk., Teske Chr. Untersuchung am System $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$. *Z. snorg allg. Chem.* 1969. Vol. 369. P. 255–264.
86. Traverse J.-P., Coutures J., Foex M. *Compt. Rend Acad. Sci.* 1968. Vol. 267. P. 391–394.
87. Rouanet A., Couterus J., Foex M. *J. Solid State Chem.* 1972. Vol. 4. No. 2. P. 219–222.
88. Чудінович О. В. Фазові рівноваги у системах $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Yb}$: автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук: 2017. Київ, 9–10 с.
89. O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameljuk, A. K. Barshchevskaya. Isothermal section at 1500 °C for the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2021. Vol. 29. No. 2. P. 200–210.

90. O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameljuk, Yu. M. Bataiev, S. V. Yushkevych. Phase equilibria in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system at 1250 and 1500 °C. *International Research Journal of Multidisciplinary Technovation*. 2021. Vol. 3. No. 4. P. 17–31.
91. O. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, O. V. Chudinovic, L. N. Spasonova. Isothermal section for the system $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ at 1500°C. *Processing and Application of Ceramics*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 32–39.
92. O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, O. I. Bykov, Yu. V. Yurchenko, A. K. Barshchevskaya. Phase Relation Studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Er}_2\text{O}_3$ System at 1500°C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020. Vol. 40. No. 12. P. 4184–4190.
93. О. А. Корнієнко, О. І. Биков, А. В. Самелюк, Ю. В. Юрченко. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1250 °C. *Український хімічний журнал*. 2020. Том 86. № 3. 35–47 с.
94. O. A. Kornienko, O. R. Andrievskaya, O. I. Bykov, V. S. Urbanovich, S. V. Yushkevych, L. M. Spasonova. Interaction of Cerium, Lanthanum, and Samarium Oxides at 1250°C. *Powder Metall Met. Ceram.* 2021. Vol. 60. No. 1. P. 97–104.
95. Materazzi S. Coordination Compounds and Inorganics. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 5. P. 478–482.
96. Andrievskaya E.R. Phase equilibriums in systems of hafnia, zirconia, and yttria with REE oxides: Monograph. *Kyiv: Naukova Dumka*. 2010. P. 470.
97. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. *Гос. изд-во физ.-мат. лит – ры*. 1961. – 862 с.
98. Brindley G. W., Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and their X-Ray Identification. *Mineralogical Society of Great Britain and Ireland*. 1980. Monograph No. 5. P. 518.
99. Martz H. E., Logan C. M., Schneberk D. J., Shull P. J. X-Ray Imaging: Fundamentals, Industrial Techniques and Applications. *CRC Press*. 2016. P. 439.

100. Croft W. J. Under the Microscope: a Brief History of Microscopy. *World Scientific*. 2006. P. 138.
101. Кларк Э.Р., Эберхард К.Н. Микроскопические методы исследования материалов. пер. с англ. С. Л. Баженова. *Москва: Техносфера*. 2007. 376 с.
102. Murphy D. B. Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging. *Wiley*. 2002. P. 378.
103. Власов А.И., Елсуков К.А., Панфилов Ю.В. Методы микроскопии: Учебное пособие. *Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана*. 2011. 280 с.
104. . Goodhew J. P., Humphreys J., Beanland R. Electron Microscopy and Analysis, 3rd Edition. *CRC Press*. 2000. P. 272.
105. Longo V., Podda L. Phase equilibrium diagram of the system ceria-yttria for temperatures between 900 and 1700 °C. *Journal of Materials Science*. 1981. Vol. 16. P. 839–841.
106. Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed rare earth oxides. *Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths*. 1979. Vol. 3. P. 401–524.
107. Ding Rong Ou, Toshiyuki Mori, Fei Ye, Jin Zou, Graeme Auchterlonie, John Drennan. Oxygen-vacancy ordering in lanthanide-doped ceria: Dopant-type dependence and structure model. *Physical review B*. 2008. Vol. 77. P. 024108.
108. Kornienko O. A., Andrievskaya E. R. Phase relations in the CeO₂–Dy₂O₃ system at 1500 °C. *Current problems of physical material science*. 2014. Vol. 23. P. 4–9.
109. O. Kornienko, S. Yushkevych, O. Bykov, A. Samelyuk, Phase Equilibrium in the Ternary CeO₂–La₂O₃–Yb₂O₃ System at 1500 °C. *Solid State Phenomena*. 2022. Vol. 331. No. 8. P. 159–172.
110. O.A. Korniienko, S.V. Yushkevich, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula. Phase equilibrium in binary La₂O₃–Dy₂O₃ and ternary CeO₂–La₂O₃–Dy₂O₃ systems. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. No. 13. P. 5820–5830.
111. O.A. Korniienko, S.V. Yushkevich, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula. Phase relation studies in the CeO₂–La₂O₃–Ho₂O₃ system

- at temperature of 1500 °C. *Materialstoday communication*. 2023. Vol. 35. P. 105789.
112. S. V. Yushkevych, O. A. Korniienko, O. I. Bykov, I. S. Subota. Isothermal section for the ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2023. Vol. 31. No. 2. P. 215–222.
 113. S. V. Yushkevych, O. A. Korniienko, O. Olifan, I. S. Subota, L. M. Spasonova. Phase equilibria in the system based on cerium dioxide and lanthanum and ytterbium oxides at a temperature of 1100 °C. *Journal of Chemistry and Technologies*. 2024. Vol. 32. No. 1.
 114. С. В. Юшкевич, О. І. Биков, О. А. Корнієнко. Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{-Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C. *V Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”*. 15 квітня 2021, Житомир, Україна.
 115. S. V. Yushkevych, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, O. I. Bykov. Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *14th ESerS Conference for Young Scientists in Ceramics, CYSC-2021*. October 20-23, 2021, Novi Sad, Serbia.
 116. O. Kornienko, O. Bykov, A. Sameljuk, S. Yushkevych. Phase relations and properties in the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021*. October 5-7, 2021, Kyiv, Ukraine.
 117. O. Kornienko, S. Yushkevych, A. Sameljuk, O. Bykov, L. Spasonova. Formation of solid solutions and advanced ceramic in the ternary $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ systems. *3rd International Congress on Materials & Structural Stability*. 24-26 November 2021, Rabat, Marocco.
 118. О. А. Корнієнко, О. І. Биков, С. В. Юшкевич. Фазові рівноваги в потрійних системах на основі оксидів церію, лантану та лантаноїдів при 1500 °C. *VII international scientific and practical conference “Modern directions of scientific research development”*. December 22-24, 2021, Chicago, USA.

119. С. В. Юшкевич, О. А. Корнієнко, О. І. Биков, Г. К. Барщевська. Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$. *I Міжнародна наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”*. 20 травня 2022, Дніпро, Україна.
120. O. Kornienko, S. Yushkevych, A. Sameljuk, O. Bykov, M. Zamula, L. Spasonova. Interaction cerium oxide with of lanthanum and ytterbium. *VIIIth International Samsonov conference “Materials science of refractory compounds”*. 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine.
121. С. В. Юшкевич, О. І. Биков, О. А. Корнієнко, М. В. Замула, А. В. Самелюк, Л. М. Спасьонова. Фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С. *VI Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”*. 5 жовтня 2022, Житомир, Україна.
122. S. Yushkevych, O. Kornienko, A Sameljuk, O. Bykov. Phase relations in the systems $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) in air within temperature range 1500–600 °С. *4rd International Congress on Materials & Structural Stability*. 8-10 March, 2023, Rabat, Marocco.
123. С. В. Юшкевич, О. А. Корнієнко, О. І. Оліфан, І. С. Суббота. Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С. *VII Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”*. 19 квітня 2023, Житомир, Україна.
124. S. V. Yushkevych, O. Kornienko, O. Pavlenko, O. Olifan, A. Sameljuk, I. Subbota. Interaction cerium oxide with lanthanum and neodium at 1500 °С. *International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering*. 27-29 September, Lviv, Ukraine.
125. S. Yushkevych, O. Kornienko, O. Olifan, O. Pavlenko, A. Sameljul, I. Subbota. Phase equilibria in the binary $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1500 °С. *8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023*. October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine.

ДОДАТКИ

Додаток А

Опубліковані статті за темою дисертації

1. O. Kornienko, **S. Yushkevych**, O. Bykov, A. Samelyuk, Phase Equilibrium in the Ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ System at 1500 °C / Solid State Phenomena – 2022 – Vol. 331, no. 8 – P. 159–172. DOI: <https://doi.org/10.4028/p-4000g3> (Q4)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

2. O.A. Korniienko, **S.V. Yushkevich**, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula, Phase equilibrium in binary $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ and ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ systems / Journal of the European Ceramic Society – 2022 – Vol. 42, Issue 13 – P. 5820–5830. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.06.045> (Q1)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

3. O.A. Korniienko, **S.V. Yushkevich**, O.I. Bykov, A.V. Samelyuk, Yu. M. Bataiev, M.V. Zamula, Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ system at temperature of 1500 °C / Materialstoday communication – 2023 – Vol 35 – P. 105789. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105789> (Q2)

Особистий внесок здобувача: синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті.

4. **S. V. Yushkevych**, O. A. Korniienko, O. I. Bykov, I. S. Subota, Isothermal section for the ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system at 1100 °C / Journal of Chemistry and Technologies – 2023 – Vol. 31, no. 2 – P. 215–222. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v31i2.275434> (Q4)

Особистий внесок співавторів: Юшкевич С. В. – синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті, Корнієнко

О. А. – узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті, Биков О. І. – дослідження експериментальних зразків методом рентгенофазового аналізу, Субота І. С. – підготовка зразків для рентгенофазового аналізу.

5. **S. V. Yushkevych**, O. A. Korniienko, O. Olifan, I. S. Subota, L. M. Spasonova, Phase equilibria in the system based on cerium dioxide and lanthanum and ytterbium oxides at a temperature of 1100 °C / Journal of Chemistry and Technologies – 2024 – Vol. 32, no. 1 – P 43–55. DOI: <https://doi.org/10.15421/jchemtech.v32i1.290443> (Q4)

Особистий внесок співавторів: Юшкевич С. В. – синтез зразків, обробка результатів досліджень, підготовка рукопису статті, Корнієнко О. А. – узагальнення отриманих результатів, підготовка рукопису статті, Оліфан О. І. – дослідження експериментальних зразків методом рентгенофазового аналізу, Субота І. С. – підготовка зразків для рентгенофазового аналізу, Спасьонова Л. М. – проведення розрахунку параметрів елементарних комірок за допомогою програми LATTIC.

Додаток Б
Апробація результатів дисертації

1. С. В. Юшкевич, О. І. Биков, О. А. Корнієнко, Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C / V Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 15 квітня 2021, Житомир, Україна, 128–129 с.
2. S. V. Yushkevych, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, O. I. Bykov, Phase relation studies in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Yb}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C / 14th ESerS Conference for Young Scientists in Ceramics, CYSC-2021, October 20-23, 2021, Novi Sad, Serbia. P 141.
3. O. Kornienko, O. Bykov, A. Sameljuk, S. Yushkevych, Phase relations and properties in the $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C / 7th International Materials Science Conference HighMatTech-2021, October 5-7, 2021, Kyiv, Ukraine. P 13.
4. O. Kornienko, S. Yushkevych, A Sameljuk, O. Bykov, L. Spasonova, Formation of solid solutions and advanced ceramic in the ternary $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ln}_2\text{O}_3$ systems / 3rd International Congress on Materials & Structural Stability, 24-26 November 2021, Rabat, Marocco. P 120.
5. О. А. Корнієнко, О. І. Биков, С. В. Юшкевич, Фазові рівноваги в потрійних системах на основі оксидів церію, лантану та лантаноїдів при 1500 °C / VII international scientific and practical conference “Modern directions of scientific research development”, December 22-24, 2021, Chicago, USA. 203–208 с.
6. С. В. Юшкевич, О. А. Корнієнко, О. І. Биков, Г. К. Барщевська, Фазові рівноваги в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ / I Міжнародна наукова конференція “Теоретичні та експериментальні аспекти сучасної хімії та матеріалів”, 20 травня 2022, Дніпро, Україна, 27–28 с.

7. O. Kornienko, S. Yushkevych, A. Sameljuk, O. Bykov, M. Zamula, L. Spasonova, Interaction cerium oxide with of lanthanum and ytterbium / VIIIth International Samsonov conference “Materials science of refractory compounds”, 24-27 May 2022, Kyiv, Ukraine. P 19.
8. С. В. Юшкевич, О. І. Биков, О. А. Корнієнко, М. В. Замула, А. В. Самелюк, Л. М. Спасьонова, Фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Ho}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °С / VI Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 5 жовтня 2022, Житомир, Україна. С 64–65.
9. S. Yushkevych, O. Kornienko, A. Sameljuk, O. Bykov, Phase relations in the systems $\text{CeO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = La–Yb) in air within temperature range 1500–600 °С / 4rd International Congress on Materials & Structural Stability, 8-10 March, 2023, Rabat, Marocco. P 413.
10. С. В. Юшкевич, О. А. Корнієнко, О. І. Оліфан, І. С. Суббота, Фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Dy}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С / VII Всеукраїнська наукова конференція “Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи”, 19 квітня 2023, Житомир, Україна, 89–90 с.
11. S. V. Yushkevych, O. Kornienko, O. Pavlenko, O. Olifan, A. Sameljuk, I. Subbota, Interaction cerium oxide with lanthanum and neodium at 1500 °С / International Young Scientists Conference on Materials Science and Surface Engineering, 27-29 September, Lviv, Ukraine. P 28–30.
12. S. Yushkevych, O. Kornienko, O. Olifan, O. Pavlenko, A. Sameljul, I. Subbota, Phase equilibria in the binary $\text{CeO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at a temperature of 1500 °С / 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023, October 2-6, 2023, Kyiv, Ukraine. P 54.