

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

ЮРЧЕНКО ЮРІЙ ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 541.1+546.65:669.017.4

**ФАЗОВІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМАХ ОКСИДІВ $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$,
де $Ln = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2025

Дисертація є рукописом.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор хімічних наук **Андрієвська Олена Ростиславівна**,
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, провідний науковий співробітник

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор **Турчанін Михайло
Анатолійович**, Донбаська державна машинобудівна
академія, проректор з наукової роботи, управління
розвитком та міжнародних зв'язків;

доктор хімічних наук, професор **Сокольський Георгій
Володимирович**, Національний технічний університет
України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря
Сікорського".

Захист відбудеться «__» _____ 2025 р. о(б) __: __ на засіданні спеціалізованої
вченої ради Д 26.207.02 при Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М.
Францевича НАН України в залі засідань вченої ради (корпус Б, кімната 208) за
адресою: 03680, м. Київ-142, вул. О. Пріцака, 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем
матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м.
Київ-142, вул. О. Пріцака, 3.

Автореферат розісланий «__» _____ 2025 р.

Учений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.207.02,
доктор хімічних наук

В. П. Красовський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Матеріали на основі діоксидів цирконію та гафнію, легованих оксидами РЗЕ, становлять практичний інтерес для численних сфер застосування. В потрібних системах $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) утворюються тверді розчини заміщення зі структурою типу флюориту, а також упорядкованою структурою типу пірохлору. Матеріали на їх основі успішно застосовують як тверді електроліти з температурно-залежною іонно-кисневою провідністю твердооксидних паливних елементів (ТОПЕ, SOFC) та λ -сенсорів. Цирконати та гафнати лантановидів з упорядкованою структурою типу пірохлору, а також їх спільні сполуки $Pu-Ln_2Zr_xHf_{2-x}O_7$ ($Ln = La - Gd$) є перспективною основою для ТБП (ТВС). Нижча теплопровідність ніж в стабілізованого діоксиду цирконію (YSZ) підвищує енергоефективність, а здатність утворення твердих розчинів зі стабільним фазовим складом дозволяє варіювати хімічний склад контактних та поверхневих шарів ТБП газотурбінних двигунів, тим самим збільшуючи їх ресурс. З урахуванням низки унікальних властивостей, виникає інтерес з використання зазначених твердих розчинів для створення матеріалів напівпровідників, оптично-прозорої кераміки, лазерів, люмінофорів, каталізаторів, матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів тощо.

Розробка нових матеріалів спеціального призначення потребує вичерпних даних про взаємодію компонентів і розуміння закономірностей фазоутворення, відображених в будові діаграм стану. Зокрема, важливо дослідити особливості утворення проміжних фаз у досліджуваних потрібних системах порівняно з характером їх утворення в граничних подвійних системах. На основі отриманих даних з використанням літератури можна прогнозувати будову діаграм стану чотирьохкомпонентних та більш складних систем. Необхідно зазначити, що зростаючий інтерес до термодинамічного моделювання спричиняє потребу в надійних експериментальних даних про фазові рівноваги для параметризації феноменологічних розрахунків CALPHAD. Отримані параметри елементарних комірок можуть бути використаними для корекції та верифікації розрахунків теорії функціоналу густини (DFT), зменшуючи простір апріорних припущень та наближуючи модель до реалістичних розв'язків.

Зазначені критерії **актуальності** спільно з методичною рекомендацією про дослідження фазових взаємодій при розробці нових матеріалів слугували основою для проведення даного наукового дослідження.

Зв'язок з науковими програмами, темами та планами. Роботу виконано у відділі функціональної кераміки на основі рідкісних земель Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України в межах наступних відомчих тем: «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2012–2014 рр., держ. № 0112U002087), «Фазові рівноваги в системах оксидів РЗЕ, ZrO_2 та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів іонних провідників і оптично прозорої кераміки нового покоління» (2014–2016 рр., держ. № 0114U002431), «Фазові рівноваги та діаграми стану систем на основі рідкісних земель як фізико-хімічна основа для створення текстурованої кераміки багатофункціонального призначення» (2017–

2019 рр., держ. № 0117U000254), «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розробка багатофункціональних керамічних матеріалів на їх основі» (2020–2022 рр., держ. № 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., держ. № 0123U100970); проекту МОН України «Нові керамічні матеріали для теплозахисних покриттів» (2015–2017 рр., держ. № 0115U006618, 0116U005508).

Мета та завдання дослідження. Метою дослідження є вивчення фазових рівноваг в потрійних $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) системах в інтервалі температур $1100\sim 1700\text{ }^\circ\text{C}$ та повному інтервалі концентрацій – для розробки фізико-хімічних основ зі створення нових перспективних матеріалів конструкційного та функціонального призначення.

Досягнення мети потребувало виконання наступних завдань:

1. Вивчення фазових рівноваг потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) в повному інтервалі концентрацій при $1100, 1250, 1500, 1600, 1700\text{ }^\circ\text{C}$ та побудова відповідних ізотермічних перерізів діаграм стану.

2. Уточнення фазового складу граничної подвійної системи $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1100 та $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

3. Встановлення основних закономірностей будови діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$), прогноз будови ізотермічних перерізів при 1900 та $2100\text{ }^\circ\text{C}$, а також проєкцій поверхонь ліквідусу діаграм стану зазначених систем.

4. Прогноз будови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}$) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Об'єкт дослідження. Взаємодія фаз у потрійних системах з оксидів цирконію, гафнію та лантаноїдів.

Предмет дослідження. Фазові рівноваги в потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) після термічної обробки при температурах $1100\text{ }^\circ\text{C}$, $1250\text{ }^\circ\text{C}$, $1500\text{ }^\circ\text{C}$, $1600\text{ }^\circ\text{C}$ та $1700\text{ }^\circ\text{C}$.

Наукова новизна одержаних результатів. Вперше за допомогою методів РФА, електронної мікроскопії та ЛРСА досліджено фазові рівноваги в потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Побудовано елементи діаграм стану п'яти потрійних систем у вигляді ізотермічних перерізів та проєкцій поверхонь ліквідусу. Показано загальні закономірності взаємодії фаз в твердому стані в залежності від іонного радіуса лантаноїду (РЗЕ).

На основі встановлених закономірностей будови потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) з використанням літературних даних щодо будови граничних систем, зроблено прогноз будови ізотермічних перерізів при 1900 та $2100\text{ }^\circ\text{C}$, а також побудовано проєкції поверхонь ліквідусу діаграм стану досліджених систем. Наведено прогноз ізотермічних перерізів потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Dy}, \text{Yb}, \text{Y}$) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Практичне значення одержаних результатів. Представлені результати дослідження фазових рівноваг у потрійних $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) системах є довідниковим матеріалом, котрий може бути корисним при створенні нових керамічних матеріалів конструкційного та функціонального

призначення, перш за все термобар'єрних покриттів (ТБП) та іонних провідників, оптично-прозорої кераміки – зокрема лазерів, люмінофорів, каталізаторів, матеріалів для іммобілізації радіоактивних відходів тощо. Підібраний для дослідження температурний інтервал відповідає режимам виготовлення та експлуатації вищезгаданих потенційних матеріалів, що збільшує достовірність інформації відносно стабільності проміжних фаз та твердих розчинів на їхній основі.

Особистий внесок здобувача. У представленій роботі узагальнено результати досліджень, що отримано за безпосередньої участі автора. Автором самостійно проведено літературно-патентний пошук за обраною тематикою, аналіз будови діаграм стану подвійних систем, експериментальні дослідження, обробку та аналіз отриманих результатів. Побудовано елементи діаграм стану систем $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) у вигляді ізотермічних перерізів при температурах 1100 °C, 1250 °C, 1500 °C, 1600 °C і 1700 °C, а також проєкцій поверхонь ліквідусу. В наукових працях, де представлено результати даного дослідження, автором здійснено постановку загальної проблеми, вибір та обґрунтування методики дослідження, а також проведено експериментальну частину, аналіз отриманих даних, формулювання висновків, та підготовку рукопису дисертаційної роботи до публікації. Рентгенофазовий аналіз виконано спільно з к.т.н. Биковим О. І. та н.с. Оліфан О. І. (ІПМ НАН України), мікроструктурні дослідження – спільно з н.с. Самелюком А. В. (ІПМ НАН України) та Скориком М. А. (ІМФ НАН України). Організацію роботи та обговорення результатів проведено спільно з д.х.н. Корнієнко О. А.

Апробація роботи. Матеріали дисертаційної роботи представлені на 11 міжнародних та всеукраїнських наукових конференціях: VII, VI Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (м. Житомир – 2023, 2021 pp.); IXth, VIIIth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds» (MSRC, Kyiv, Ukraine – 2024, 2022 pp.); VII, VI Міжнародна (XVII, XVI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (м. Вінниця – 2024, 2023, 2017 pp.); 8th International Materials Science Conference HighMatTech (Kyiv, Ukraine, 2023); XI, XIV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (м. Харків – 2023, 2019 pp.); 4th International Congress on Materials & Structural Stability (Rabat, Morocco – 2023); VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2021» (м. Рубіжне – 2021 р.).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковані 19 друкованих праць: 8 статей у фахових виданнях, з яких 2 в журналах 2-го квартилю, 1 стаття у журналі 3-го квартилю, 1 стаття у журналі 4-го квартилю, а також 11 тез у збірниках конференцій.

Структура та об'єм дисертації. Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, переліку посилань та додатків, в тому числі 78 рисунків та 40 таблиць. Повний обсяг роботи складає 220 сторінок. Перелік посилань містить 400 джерел. Додатки А та Б.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

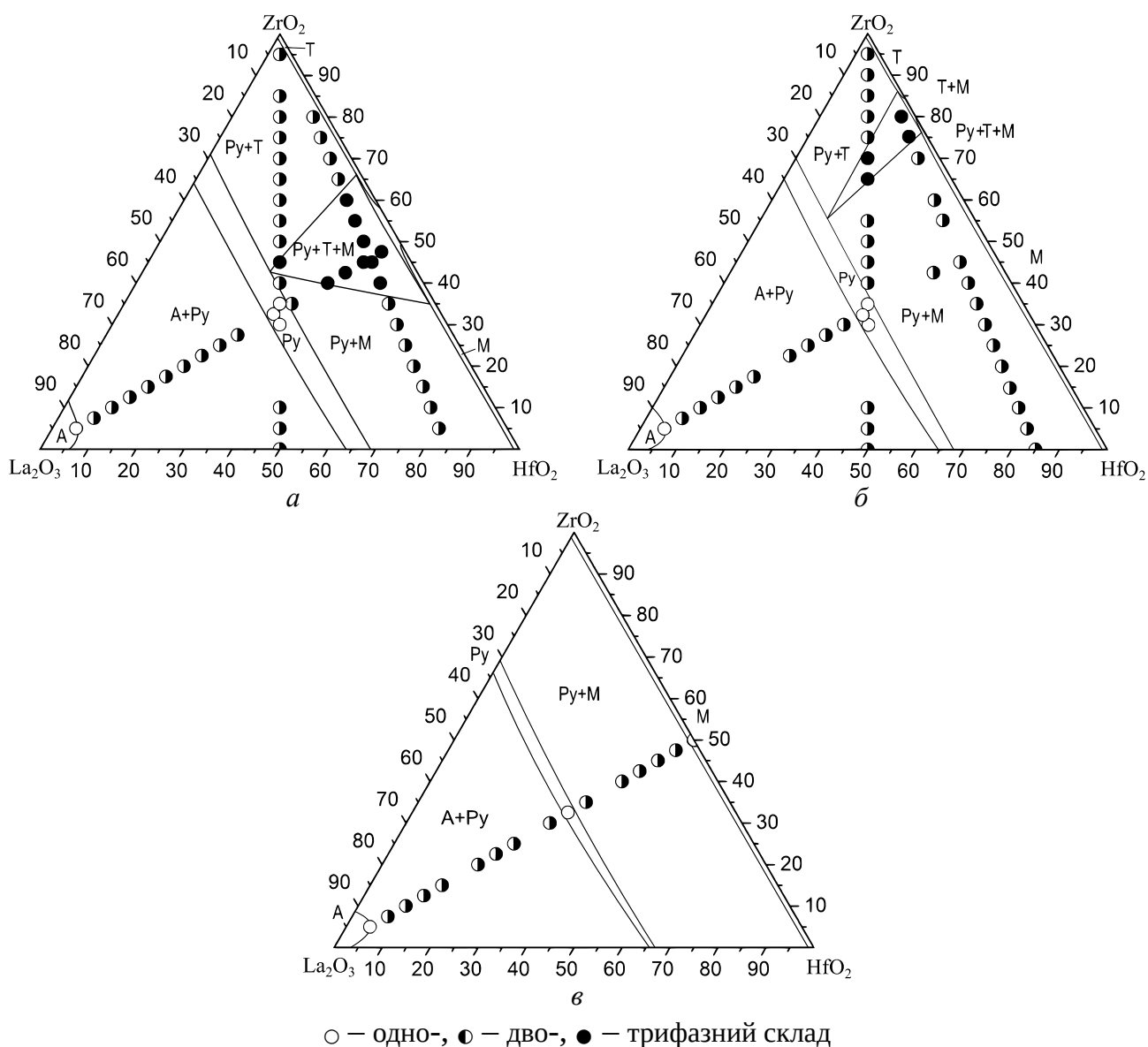
У **вступі** обґрунтовано актуальність, визначено мету та завдання, а також описано предмет, об'єкт та методику дослідження, встановлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи.

В **першому** розділі наведено огляд літератури, що містить аналіз граничних подвійних систем для проведення дослідження фазових взаємодій в системах оксидів $ZrO_2-HfO_2-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$). Відомості щодо фазових взаємодій в досліджуваних потрійних системах в огляді літератури відсутні. Встановлено, що граничні подвійні системи $ZrO_2(HfO_2)-Ln_2O_3$ ($Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd$) прийнятно вважати надійно дослідженими, подвійна система $HfO_2-Gd_2O_3$ потребує уточнення.

У **другому** розділі представлено методику проведення експерименту, яка поєднує характеристику вихідних речовин, процеси приготування та термічної обробки зразків, а також методи ідентифікації фазового складу та дослідження структури зазначених зразків. Як вихідні речовини використано: ХЧ нітратну кислоту (68% HNO_3), ЧДА дигідрати оксонітратів цирконію та гафнію (99,5% $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, 99,5% $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$), ОСЧ оксид гадолінію (99,95% Gd_2O_3), а також реактиви спеціальних марок (ТУ 48-4-523-90) – оксиди лантану ЛаО-Л (99,9% La_2O_3), неодиму НО-Ж (99,98% Nd_2O_3), самарію СмО-М (99,5% Sm_2O_3) та європію ЕвО-Ж (99,98% Eu_2O_3). Термічну обробку проведено за один або декілька етапів ізотермічного спікання зі швидкістю підвищення температури $\sim 3,5$ $^{\circ}C/xv$ в муфельних печах із використанням нагрівачів з $FeCrAl$ та $MoSi_2$. Нагрівачі $FeCrAl$ використано для температур до 1250 $^{\circ}C$ (піч SNOL 10/1300 LHM01), нагрівачі $MoSi_2$ – для температур вище 1500 $^{\circ}C$ (піч Micropyretics M18-40). Зважаючи на особливості характеру бездифузійних перетворень, методичний підхід щодо якості досягнення рівноваги ґрунтується виключно на збільшенні тривалості термічної обробки, яка в залежності від температури становила 8500 $\sim$ 11700 год (1100 $^{\circ}C$), 4000 год (1250 $^{\circ}C$), 80 год (1500 $^{\circ}C$), 10 год (1600 $^{\circ}C$), 2 год (1700 $^{\circ}C$). Досягнення рівноважного стану визначали за допомогою інтервальної ідентифікації фазового складу зразків. Охолодження зразків проходило всередині печі. Ідентифікацію фазового складу зразків проводили за даними РФА та мікроструктурних досліджень. Фазовий склад визначали на дифрактометрі ДРОН-3 (випромінювання $CuK\alpha$, $\lambda = 0,15406$ нм, Ni-фільтр) в діапазоні вимірювання $15^{\circ} \leq 2\theta \leq 100^{\circ}$ з кроком сканування $0,05 - 0,1^{\circ}$ та експозицією 4 с. Параметри елементарних комірок обчислювали за методом найменших квадратів за допомогою ПЗ LATTEC. Для визначення фазового складу використано картотеку JCPDS-ICDD 1999 від Міжнародного центру дифракційних даних (<https://icdd.com>). Дослідження мікроструктури проводили на шліфованих поверхнях зразків сканувальною електронною мікроскопією (СЕМ, SEM) на детекторах зворотно-розсіяних (ЗРЕ, BSE) та вторинних (BE, SE) електронів мікроскопів JEOL JCSA-733 та Tescan Mira 3 LMU.

У **третьому** розділі викладено результати вивчення фазових взаємодій в системі $ZrO_2-HfO_2-La_2O_3$ при 1100 , 1250 та 1500 $^{\circ}C$. Утворення нових фаз в даній системі не виявлено. Встановлено, що при температурах досліджених

ізотермічних перерізів утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі фази з упорядкованою структурою типу пірохлору. Виявлено, що дані тверді розчини та їх гетерогенні суміші займають значні частини ізотермічних перерізів (рис. 1).



○ — одно-, ◐ — дво-, ● — трифазний склад

Рисунок 1 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи ZrO₂-HfO₂-La₂O₃ при 1500 (а), 1250 (б) та 1100 °C (в)

Мікроструктуру зразка 45 ZrO₂-27,5 HfO₂-27,5 La₂O₃ з трифазної області Py+T+M, показано на рис. 2. Мікроструктури характеризуються наявністю трьох структурних компонентів, що різняться за морфологією та контрастом. Кількісний ЛРСА матриці в спектральних точках S2, S3 показує середній вміст 25 та 11 ат.% Zr та Hf, відповідно – що свідчить про тетрагональну структуру T-ZrO₂ (рис. 2). Світлу структурну складову ідентифіковано як M-HfO₂ – кількісний ЛРСА точок S4, S5 демонструє вміст ~ 14 ат.% Hf, ~ 9 ат.% Zr і ~ 13 ат.% La. Якісний ЛРСА темної структурної складової в точці S1 показує наявність виключно Zr та La – дану фазу ідентифіковано як твердий розчин з упорядкованою кубічною структурою типу пірохлору.

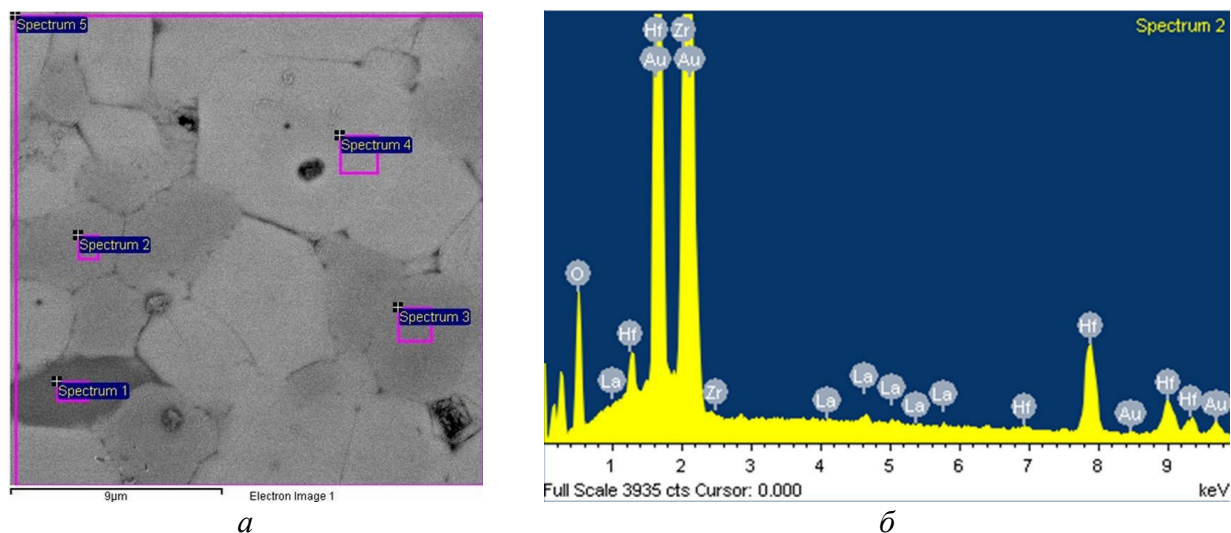


Рисунок 2 – мікроструктура (а) та спектр в локальній точці S2 (б) зразка зі складом $45 \text{ ZrO}_2\text{--}27,5 \text{ HfO}_2\text{--}27,5 \text{ La}_2\text{O}_3$ після термообробки при 1500°C , СЕМ-ЗРЕ та ЛРСА (SEM-BSE, EDXS)

Встановлено, що при зниженні температури з 1500 до 1250°C збільшується протяжність області гомогенності на основі M-HfO_2 , внаслідок чого трифазна область $\text{Py}+\text{T}+\text{M}$ зміщується до вершини ZrO_2 трикутника. При подальшому зниженні температури до 1100°C відбувається зменшення кількості фазових полів, що зумовлюється поліморфним перетворенням $\text{T-ZrO}_2 \rightarrow \text{M-ZrO}_2$.

У четвертому розділі викладено результати вивчення фазових взаємодій в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1100 , 1500 та 1700°C . Встановлено, що за всіх температур досліджених ізотермічних перерізів утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі фази з упорядкованою структурою типу пірохлору.

Встановлено, що стабільність кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту при пониженні температури від 1700 до 1100°C – зменшується. Побудовані ізотермічні перерізи суттєво відрізняються між собою, за винятком області гомогенності фази з упорядкованою структурою типу пірохлору (рис. 3). Параметри елементарних комірок зазначених твердих розчинів залежно від концентрації легуючої домішки змінюються лінійно – відповідно до правила Вегарда. Утворення нових фаз в системі не виявлено.

З пониженням до температури 1500°C відбувається ускладнення будови ізотермічного перерізу за рахунок утворення третьої трифазної області внаслідок евтектоїдного розпаду $\text{F} \rightarrow \text{Py}+\text{M}$ в граничній подвійній системі $\text{HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$. Вздовж ізоконцентрати 15 ZrO_2 параметр елементарних комірок твердих розчинів з упорядкованою структурою типу пірохлору зменшується від $1,0680 \text{ нм}$ для трифазного складу $\text{A}+\text{F}+\text{Py}$ ($15 \text{ ZrO}_2\text{--}5 \text{ HfO}_2\text{--}80 \text{ Nd}_2\text{O}_3$) до $1,0673 \text{ нм}$ для двофазного складу $\text{A}+\text{Py}$ ($15 \text{ ZrO}_2\text{--}15 \text{ HfO}_2\text{--}70 \text{ Nd}_2\text{O}_3$), до $1,0633 \text{ нм}$ для граничного складу твердого розчину $15 \text{ ZrO}_2\text{--}45 \text{ HfO}_2\text{--}40 \text{ Nd}_2\text{O}_3$, до $1,0624 \text{ нм}$ для двофазного складу $\text{Py}+\text{T}$ ($15 \text{ ZrO}_2\text{--}55 \text{ HfO}_2\text{--}30 \text{ Nd}_2\text{O}_3$) та до $1,0620 \text{ нм}$ для трифазного складу $\text{Py}+\text{T}+\text{M}$ ($15 \text{ ZrO}_2\text{--}60 \text{ HfO}_2\text{--}25 \text{ Nd}_2\text{O}_3$) (рис. 4).

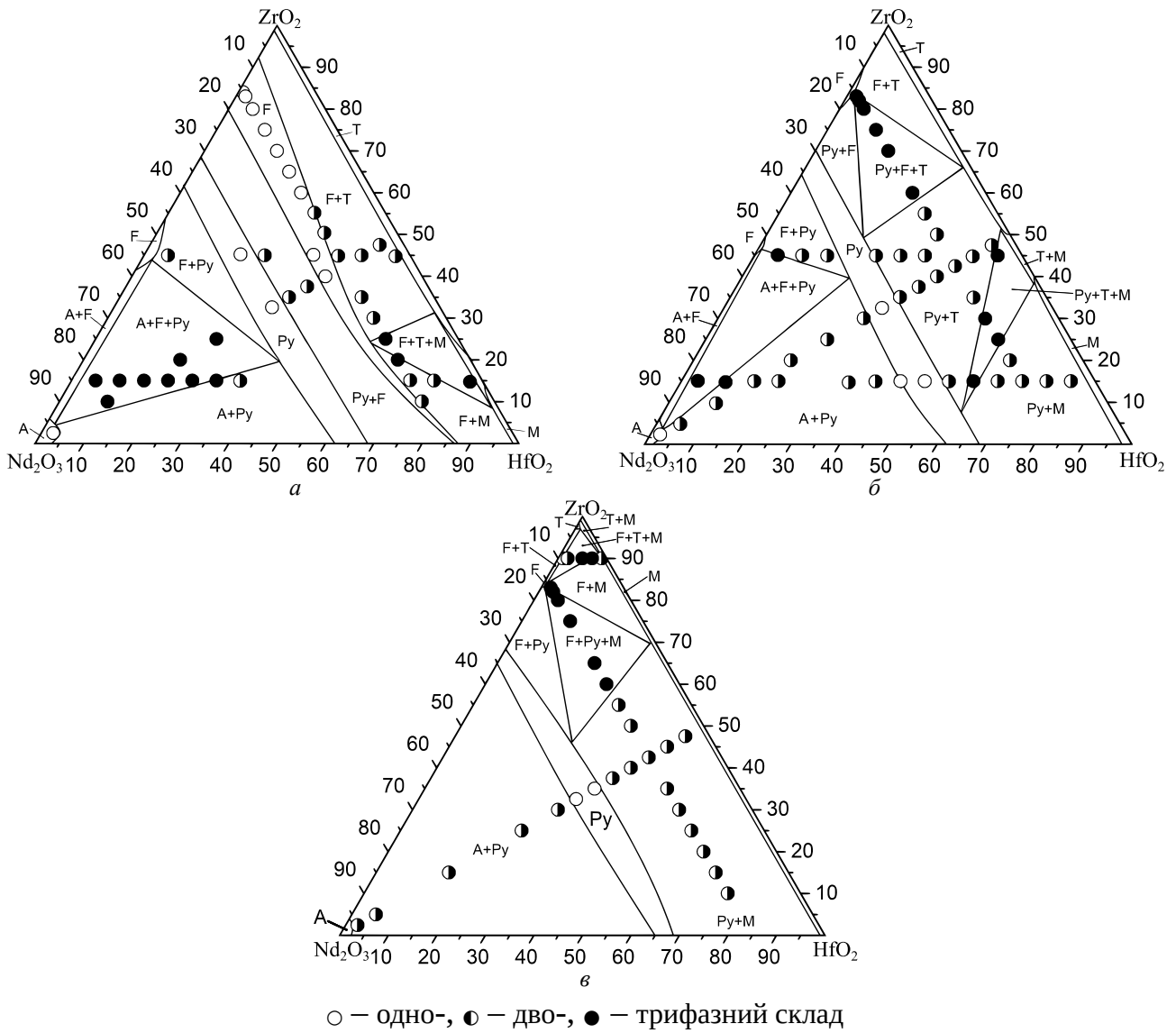


Рисунок 3 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1700 (а), 1500 (б) та 1100 °С (в)

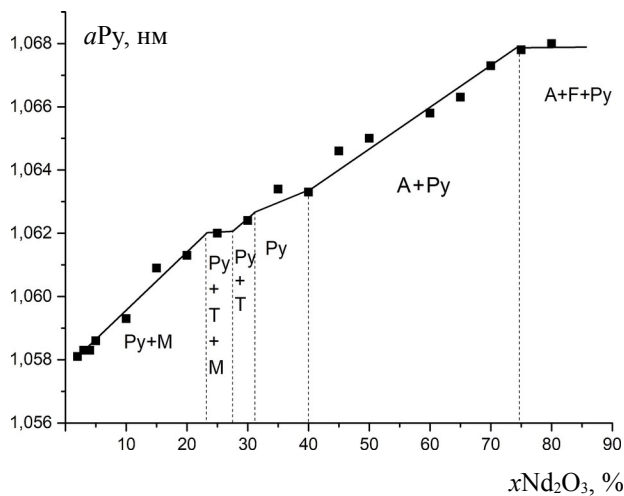


Рисунок 4 – Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору вздовж ізоконцентрати 15 ZrO_2 ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1500 °С

При пониженні температури до 1100 °С будова ізотермічного перерізу даної системи змінюється. В частині збагаченій діоксидом цирконію утворюються трифазні області F+Py+M та F+T+M .

У п'ятому розділі викладено результати дослідження фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1500 та 1600 °С. Представлено побудовані ізотермічні перерізи. В системі спостерігається утворення неперервних рядів твердих розчинів на основі структури типу флюориту, а також упорядкованої структури типу пірохлору. Подібно до того, як в системах $\text{ZrO}_2(\text{HfO}_2)\text{--Sm}_2\text{O}_3$ спостерігали розрив розчинності фази $\text{F--ZrO}_2(\text{HfO}_2)$ – в області існування сполуки зі структурою типу пірохлору, поле твердих розчинів на основі флюориту в потрійній системі теж зазнає розриву. Встановлено, що ізотермічні перерізи при 1600 та 1500 °С мають схожу будову (рис. 5). Параметри елементарних комірок даних твердих розчинів залежно від концентрації легуючої домішки змінюються лінійно відповідно до правила Вегарда (рис. 6). Утворення нових фаз в системі не виявлено.

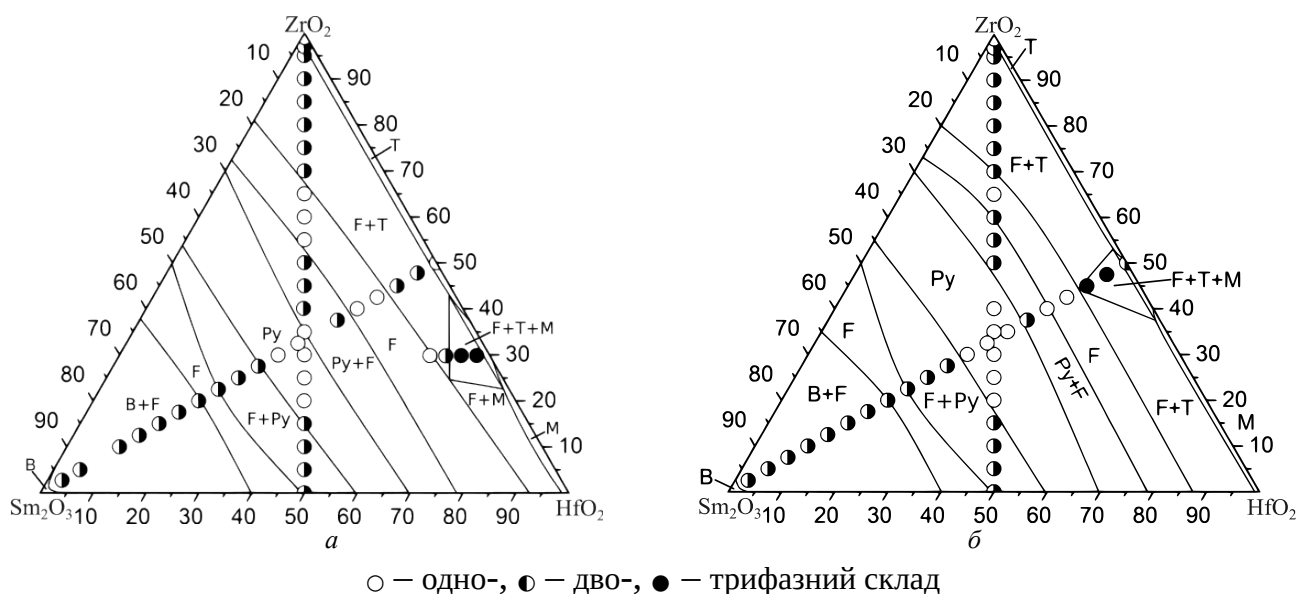


Рисунок 5 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1600 (а) та 1500 °С (б)

Параметр елементарних комірок a твердих розчинів зі структурою типу флюориту вздовж променя $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2)$ змінюється від 0,5150 нм для гетерогенного складу F+T (47,5 ZrO_2 –47,5 HfO_2 –5 Sm_2O_3) до 0,5175 нм для граничного складу твердого розчину 42,5 ZrO_2 –42,5 HfO_2 –15 Sm_2O_3 до 0,5208 нм для гетерогенного складу Py+F (37,5 ZrO_2 –37,5 HfO_2 –25 Sm_2O_3); а також від 0,5335 нм для гетерогенного складу F+Py (27,5 ZrO_2 –27,5 HfO_2 –45 Sm_2O_3) до 0,5350 нм для гетерогенного складу B+F (20 ZrO_2 –20 HfO_2 –60 Sm_2O_3) (при температурі 1600 °С).

Область гомогенності твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F), що розташована поблизу вершини Sm_2O_3 трикутника вздовж лінії еквімолярного складу діоксидів цирконію та гафнію в обидвох ізотермічних перерізах звужена відносно власної протяжності в граничних системах $\text{ZrO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ та $\text{HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$.

У шостому розділі викладено результати дослідження фазових рівноваг в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ при 1100, 1500 та 1700 °С. Встановлено, що внаслідок стабілізації твердих розчинів із кубічною структурою С-типу при зниженні температури від 1700 до 1500 °С, будова ізотермічного перерізу

ускладнюється (рис. 7). Водночас – трифазна область F+T+M зміщується до вершини ZrO_2 трикутника. Утворення нових фаз в системі не виявлено.

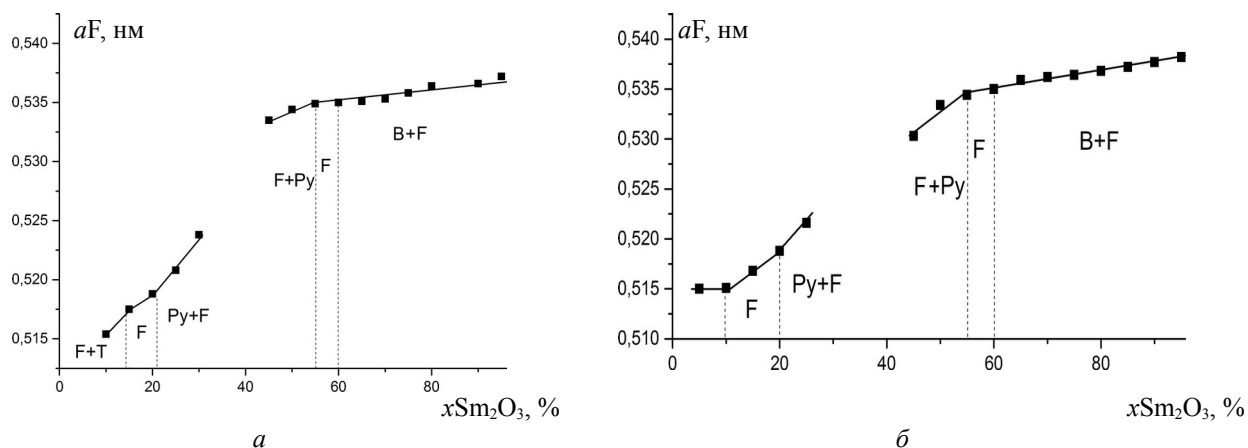


Рисунок 6 – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту вздовж променя $\text{Sm}_2\text{O}_3(\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2)$ на ізотермічних перерізах діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при (а) 1600 та (б) 1500 °С

З огляду на температуру поліморфного перетворення $\text{B-Eu}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C-Eu}_2\text{O}_3$, що становить ~ 1075 °С, поблизу вершини Eu_2O_3 трикутника утворюється область гомогенності на основі моноклінної модифікації $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$, межі якої простягаються з відповідних інтервалів в граничних системах $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ (0–0,25 % $x\text{ZrO}_2$) та $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ (0–1 % $x\text{HfO}_2$). Вздовж променя $\text{Eu}_2\text{O}_3(45 \text{ ZrO}_2\text{--}55 \text{ HfO}_2)$ зазначена область $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ дещо звужується порівняно з граничними подвійними системами $\text{HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ – параметр елементарних комірок твердих розчинів С-типу зменшується з 1,0841 нм для складу 0,9 $\text{ZrO}_2\text{--}1,1 \text{ HfO}_2\text{--}98 \text{ Eu}_2\text{O}_3$ до 1,0806 нм для гетерогенного складу C+F (4,5 $\text{ZrO}_2\text{--}5,5 \text{ HfO}_2\text{--}90 \text{ Eu}_2\text{O}_3$).

Внаслідок утворення вузької області гомогенності Т-модифікації ZrO_2 , вздовж граничної системи $\text{ZrO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ в даному ізотермічному перерізі має утворюватися трифазна область F+T+M. Оскільки експериментальні зразки для визначення фазового складу в необхідному концентраційному інтервалі відсутні – область позначено пунктирною лінією, а точне встановлення її меж потребує подальших досліджень.

Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту змінюються лінійно відповідно до правила Вегарда. Протяжність області гомогенності фази з упорядкованою структурою типу пірохлору при зниженні температури з 1700 до 1100 °С зменшується. На рис. 8 представлено концентраційну залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту, утворених при 1100 °С.

Встановлено, що в усіх досліджених ізотермічних перерізах зазначеної системи внаслідок упорядкування відбувається розрив розчинності твердих розчинів зі структурою флюориту. Протяжність областей гомогенності зі структурою типу пірохлору при зниженні температури від 1700 до 1100 °С зменшується несуттєво.

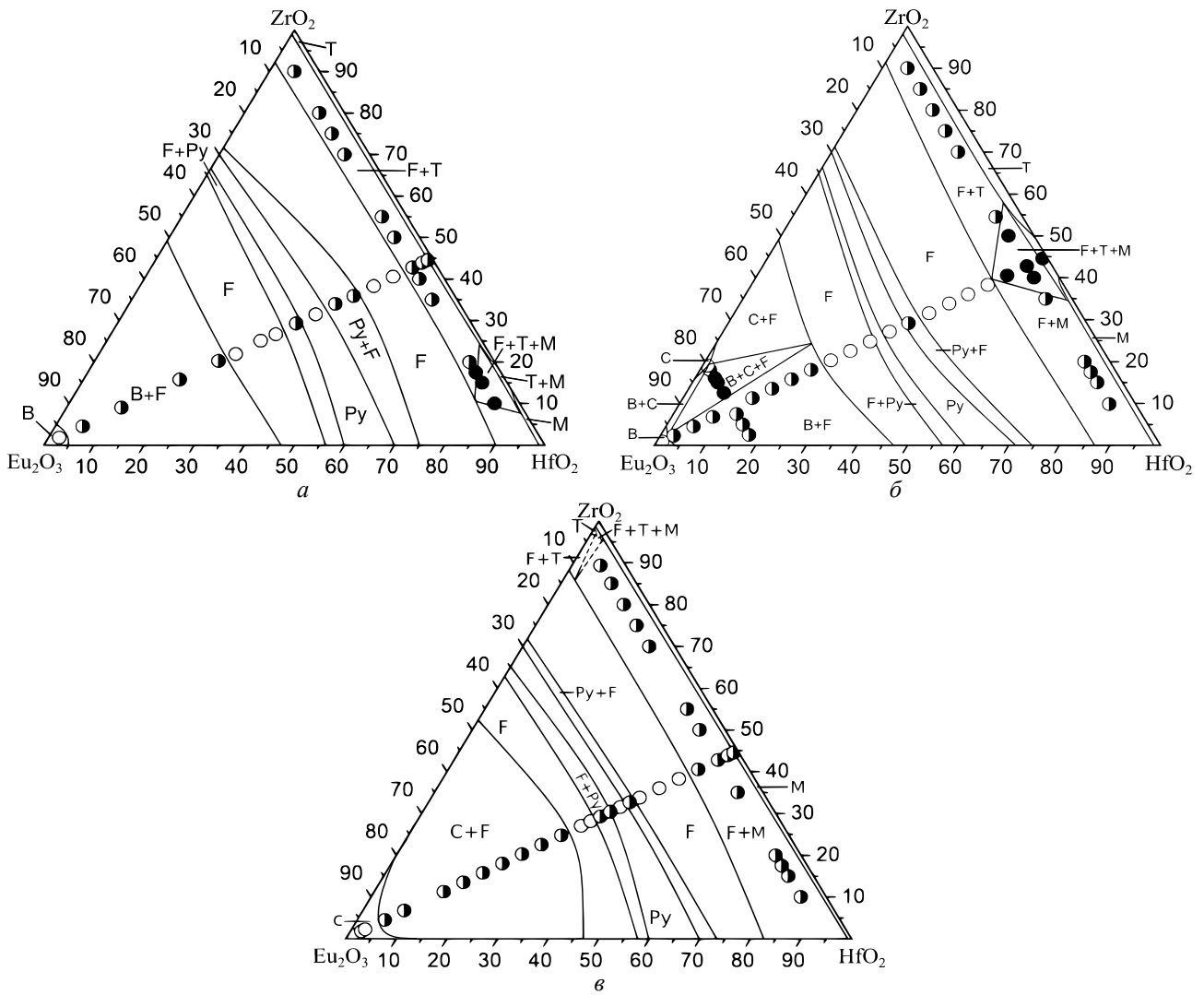


Рисунок 7 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1700 (а), 1500 (б) та 1100 °C (в)

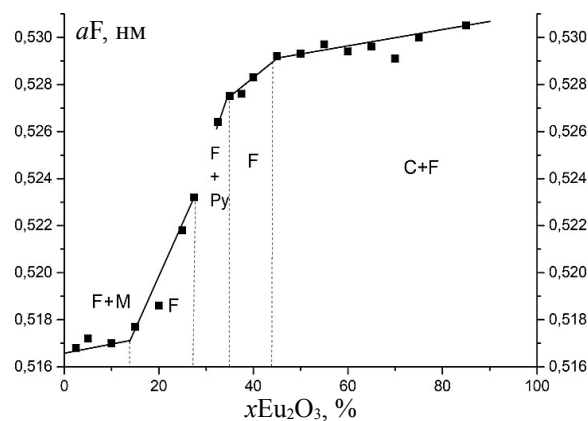


Рисунок 8 – Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту вздовж променя $\text{Eu}_2\text{O}_3(45 \text{ ZrO}_2\text{-}55 \text{ HfO}_2)$ на ізотермічному перерізі діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1100 °C

У цьому розділі викладено результати вивчення фазових взаємодій в системі $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ при 1100, 1500 та 1600 °C. Літературні відомості

щодо дослідження фазових взаємодій в граничній подвійній системі $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ демонструють певну невідповідність і відсутність експериментальних даних для температур нижче за 1750°C . Фазовий склад граничної подвійної системи $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ після термообробки при температурах 1100 та 1500°C , отриманий в ході проведення даного дослідження, представлено в *табл. 1*.

Таблиця 1 – Фазовий склад системи $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ після термообробки при 1500 та 1100°C (за даними РФА)

Хімічний склад (x), %		Фазовий склад	
HfO_2	Gd_2O_3	1500°C	1100°C
2	98	$\langle\text{B}\rangle+\langle\text{C}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle$
10	90	$\langle\text{B}\rangle+\langle\text{C}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle$
15	85	$\langle\text{C}\rangle+\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle$
20	80	$\langle\text{C}\rangle+\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
25	75	$\langle\text{C}\rangle+\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
30	70	$\langle\text{C}\rangle+\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
35	65	$\langle\text{C}\rangle+\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
55	45	$\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
60	40	$\langle\text{F}\rangle+\text{Py}$	$\langle\text{C}\rangle+\text{Py}$
65	35	Py	Py
70	30	Py	$\text{Py}+\langle\text{F}\rangle$
75	25	$\text{Py}+\langle\text{F}\rangle$	$\text{Py}+\langle\text{F}\rangle$
80	20	$\langle\text{F}\rangle$	$\langle\text{F}\rangle$
85	15	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$
90	10	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$
99	1	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$	$\langle\text{F}\rangle+\langle\text{M}\rangle$

Аналогічно до вищерозглянутої системи – в зазначеній системі при 1500 та 1100°C відбувається розрив розчинності кубічних твердих розчинів зі структурою флюориту внаслідок утворення впорядкованої фази зі структурою типу пірохлору. Водночас – внаслідок переходу цирконату гадолінію $\text{Py-Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ до твердого розчину кубічної структури типу флюориту при температурі $\sim 1550^\circ\text{C}$ в граничній системі $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ – в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600°C утворюється лише відповідний граничний твердий розчин фази з упорядкованою структурою типу пірохлору. Встановлено, що при зниженні температури до 1100°C , утворюється одна область гомогенності твердих розчинів кубічної структури типу флюориту, що зумовлено перитектичною реакцією $\text{Py} + \text{C} \leftrightarrow \text{F}$ (*рис. 9*). Утворення нових фаз в даній системі не виявлено.

Встановлено, що стабільність твердих розчинів зі структурою типу флюориту при зниженні температури від 1700 до 1100°C зменшується. Параметри елементарних комірок твердих розчинів на основі структури типу флюориту змінюються лінійно зі зміною концентрації легуючої домішки.

Параметр елементарних комірок a твердих розчинів з кубічною структурою типу флюориту вздовж променя $\text{Gd}_2\text{O}_3(45\text{ ZrO}_2\text{--}55\text{ HfO}_2)$ змінюється від $0,5107$ нм для двофазного складу $\text{F}+\text{T}$ ($44,1\text{ ZrO}_2\text{--}53,9\text{ HfO}_2\text{--}2\text{ Gd}_2\text{O}_3$) до $0,5141$ нм для граничного складу твердого розчину $40,5\text{ ZrO}_2\text{--}49,5\text{ HfO}_2\text{--}10\text{ Gd}_2\text{O}_3$, до $0,5210$ нм для двофазного складу $\text{Py}+\text{F}$ ($33,75\text{ ZrO}_2\text{--}41,25\text{ HfO}_2\text{--}25\text{ Gd}_2\text{O}_3$), до $0,5276$ нм для граничного складу твердого розчину $27\text{ ZrO}_2\text{--}33\text{ HfO}_2\text{--}40\text{ Gd}_2\text{O}_3$ та до $0,5307$ нм для гетерогенного складу $\text{C}+\text{F}$ ($20,25\text{ ZrO}_2\text{--}24,75\text{ HfO}_2\text{--}55\text{ Gd}_2\text{O}_3$). Представлені дані демонструють збільшення параметру елементарних комірок a в твердих розчинах зі структурою типу флюориту при збільшенні частки легуючої домішки, внаслідок заміщення Zr^{4+} і Hf^{4+} на іони Gd^{3+} , що характеризуються більшим іонним радіусом.

У **восьмому** розділі викладено закономірності будови потрійних систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Yb}$) – зокрема здійснено прогноз будови ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ та $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$

при температурі 1500 °C (рис. 10), а також прогноз ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1900, 2100 °C (рис. 11, 12) та топології проекцій поверхонь ліквідусу (рис. 13). В системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) при 1900 °C утворюються неперервні ряди твердих розчинів на основі впорядкованої структури типу пірохлору (рис. 11 а–г). В ізотермічному перерізі системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при температурі 1900 °C – як і при 1600 °C (рис. 9 а), утворюватиметься граничний твердий розчин фази з упорядкованою структурою типу пірохлору (рис. 11 д).

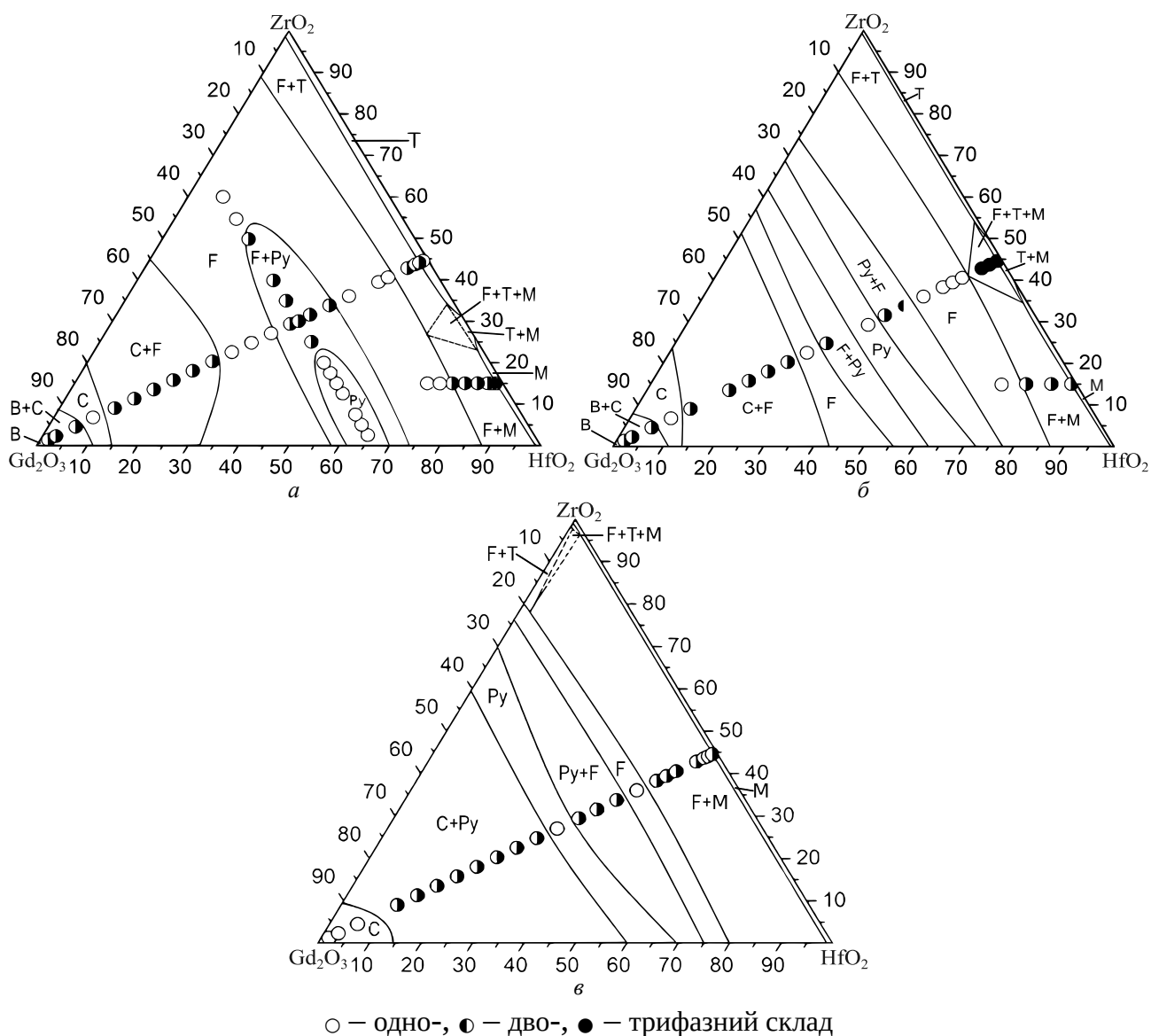


Рисунок 9 – Ізотермічні перерізи діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 (а), 1500 (б) та 1100 °C (в)

При підвищенні температури до 2100 °C утворюються граничні тверді розчини зі структурою типу пірохлору в системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). При цій температурі всі наведені перерізи характеризуються твердофазною взаємодією (рис. 12), за винятком системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$, в концентраційному інтервалі 60~70 % $x\text{La}_2\text{O}_3$ якої утворюється область гомогенності рідкої фази L (рис. 12).

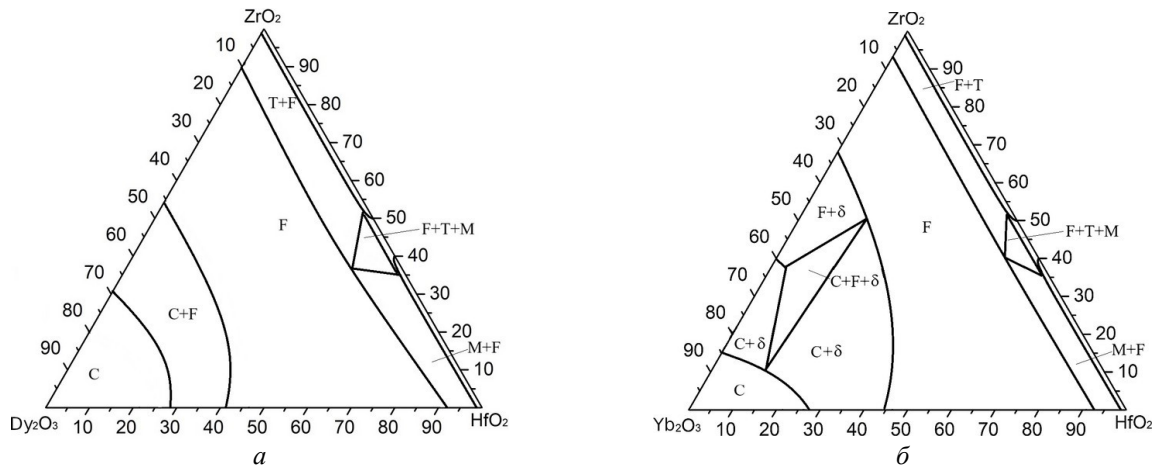


Рисунок 10 – Будова ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Dy}_2\text{O}_3$ (а) та $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Yb}_2\text{O}_3$ (б) при 1500 °C за даними прогнозу

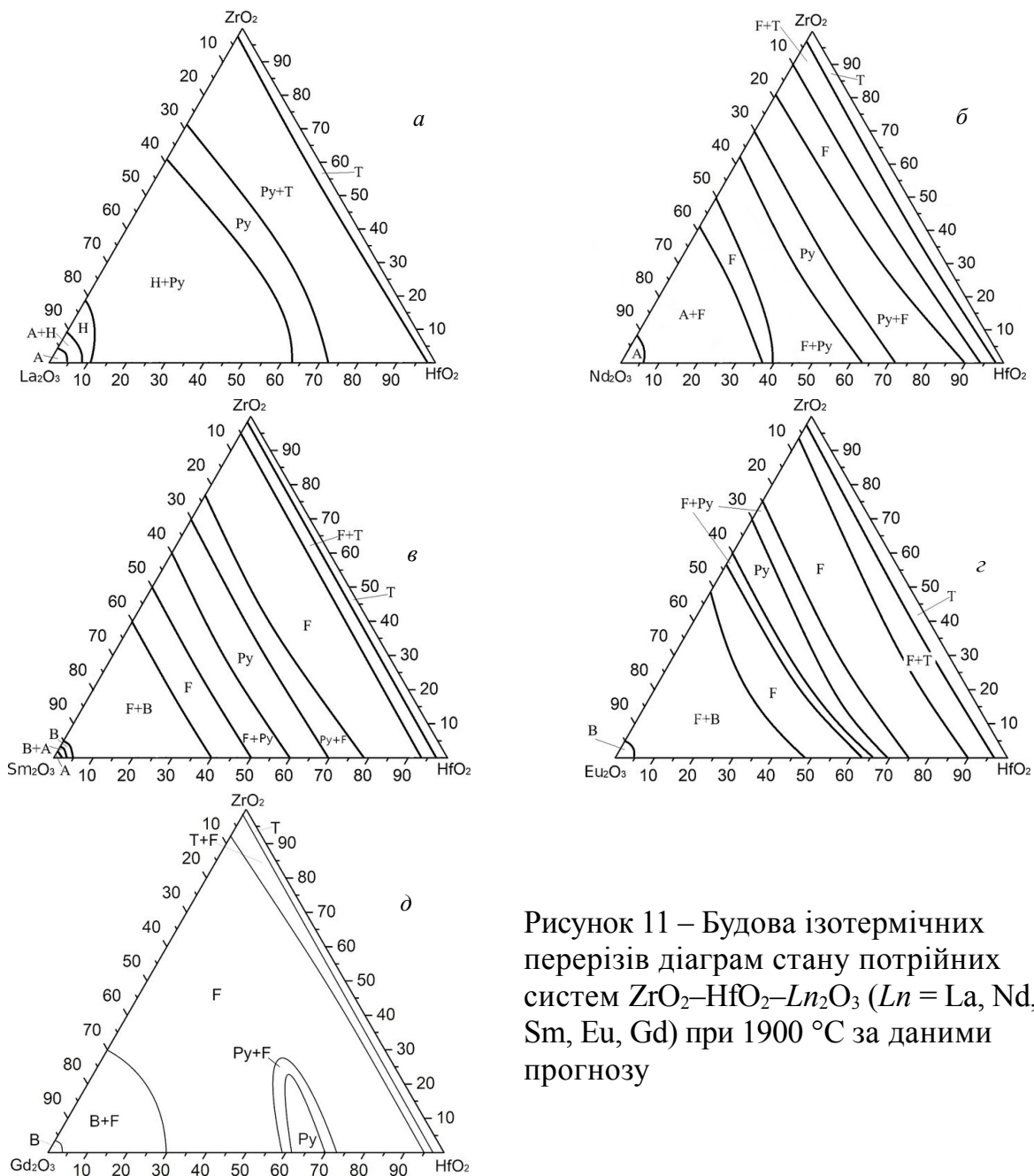


Рисунок 11 – Будова ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 1900 °C за даними прогнозу

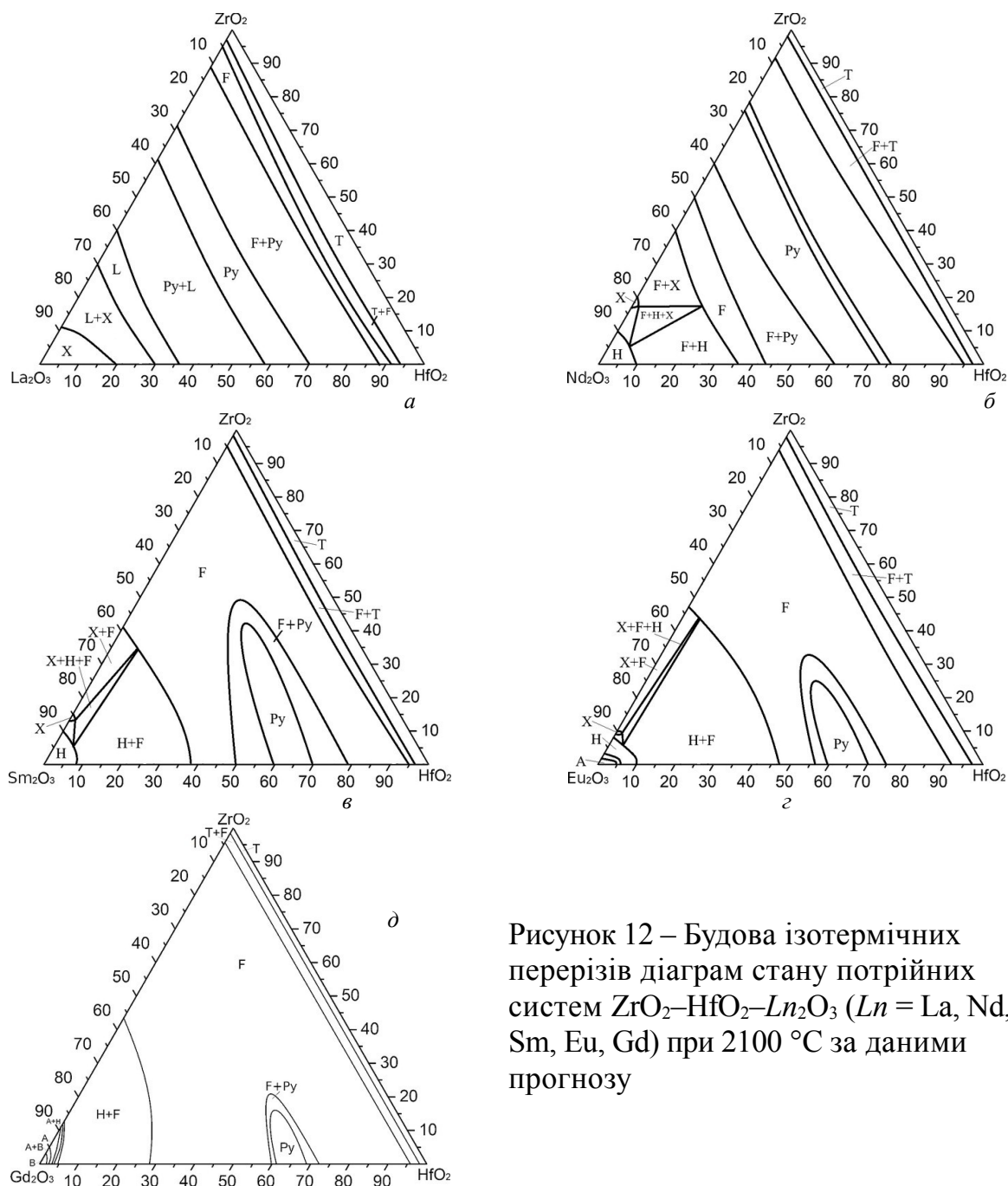


Рисунок 12 – Будова ізотермічних перерізів діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) при 2100°C за даними прогнозу

Прогноз проекцій поверхонь ліквідусу діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$) виконано з урахуванням будови граничних подвійних систем. Термодинамічна стабільність фаз з упорядкованою структурою типу пірохлору в зазначених системах дає підстави припустити, що для діаграм стану даних систем існуватиме квазібінарний переріз $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7\text{--Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ з повною або частковою розчинністю даної структури. Для системи з дистектикою $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ розчинність, отже і квазібінарність буде повною (рис. 13 а), в системах із Nd_2O_3 та Sm_2O_3 утворюються області первинної кристалізації (рис. 13 б, в). Проекції поверхонь ліквідусу систем із Eu_2O_3 та Gd_2O_3 не містять полів первинної кристалізації для фаз з упорядкованою структурою типу пірохлору (рис. 13 г, д).

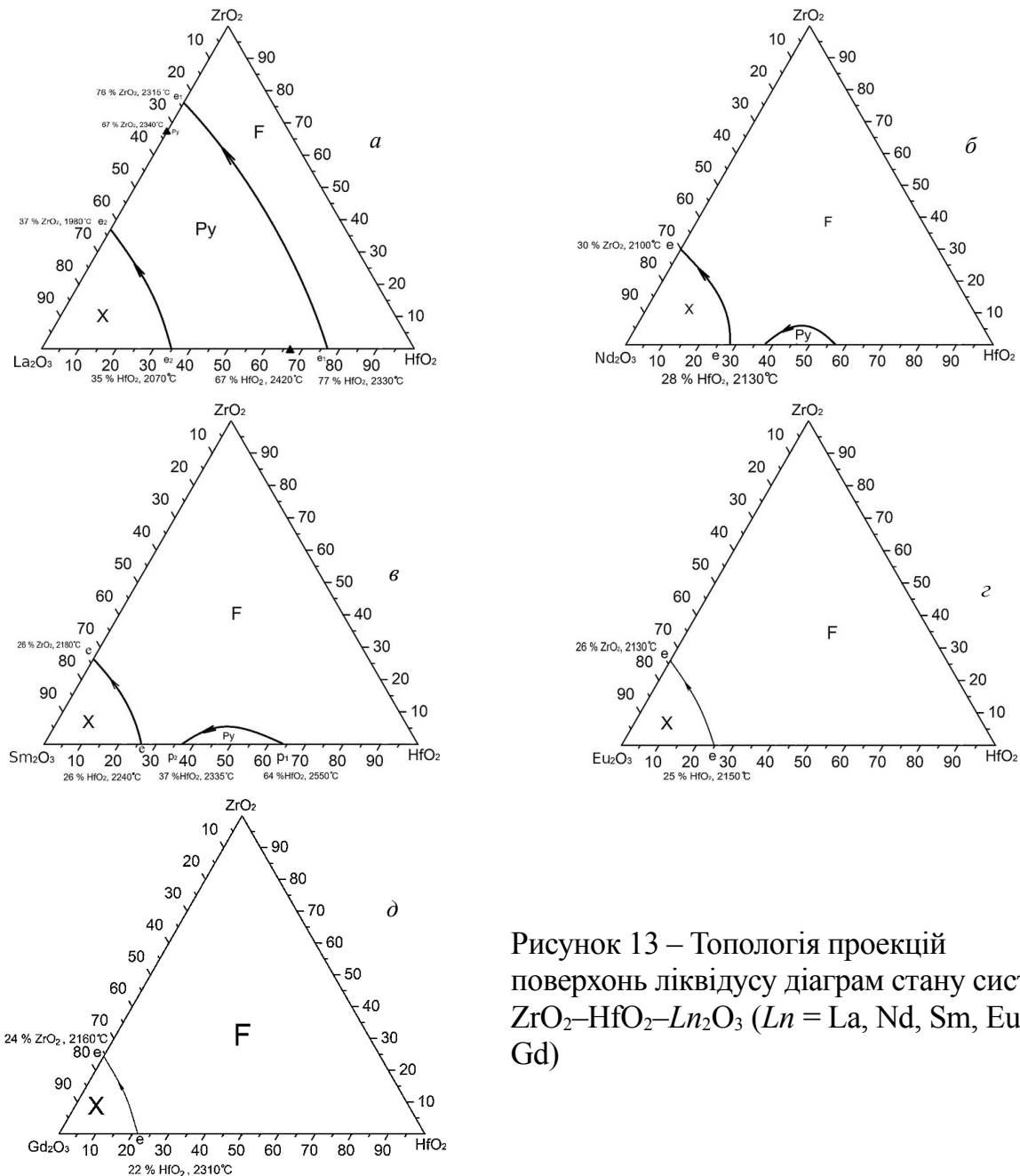


Рисунок 13 – Топологія проєкцій поверхонь ліквідусу діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$)

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

В представленій роботі вперше проведено комплексне дослідження фазових рівноваг в потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) із застосуванням методів рентгенофазового аналізу та електронної мікроскопії та побудовано ізотермічні перерізи п'яти діаграм стану потрійних систем. Показано загальні закономірності фазових взаємодій в досліджених системах в твердому та рідкому станах в залежності від іонного радіуса лантанойду.

1. Встановлено, що досліджені системи відзначаються утворенням твердих розчинів на основі кристалічних модифікацій вихідних компонентів систем та проміжної фази з упорядкованою кубічною структурою типу пірохлору $\text{Py-Ln}_2\text{M}_2\text{O}_7$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$; $\text{M} = \text{Zr, Hf}$).

2. В усіх зазначених системах в умовах експерименту встановлено утворення неперервних рядів твердих розчинів на основі фази з упорядкованою

структурою типу пірохлору – за винятком системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$, в якій при температурі 1600 °C утворюється відповідний граничний твердий розчин.

3. Встановлено утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі моноклінної модифікації M--HfO_2 зі зміщенням трифазних областей, утворених моноклінною та тетрагональною модифікаціями при зниженні температури.

4. Вперше встановлено, що при зниженні температури від 1700 до 1500 °C будова ізотермічного перерізу діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ ускладнюється за рахунок стабілізації кубічних твердих розчинів С-типу.

5. Встановлено, що в системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$) при 1900 °C утворюватимуться неперервні ряди твердих розчинів на основі фази з упорядкованою структурою типу пірохлору, водночас в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ утворюватиметься граничний твердий розчин. Встановлено, що при підвищенні до 2100 °C, граничні тверді розчини зі структурою типу пірохлору утворюватимуться в системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$).

6. Вперше представлено проєкції поверхонь ліквідусу діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Встановлено, що їхню топологію визначають тверді розчини з кубічною структурою типу флюориту, а також високотемпературна кристалічна модифікація $\text{X--Ln}_2\text{O}_3$.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Статті:

1. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А., Биков, О. І., Самелюк, А. В. (2022). Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1600 °C. *Journal of Chemistry and Technologies (Q4)*, 30(1), 34–43. DOI:10.15421/jchemtech. V30i1.245246 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

2. **Yurchenko, Yu. V.**, Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Samelyuk, A. V., Bataiev, Yu. M., Yushkevych, S. V., Zamula, M. V. (2022). Phase equilibrium in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.*, 8, 100093. DOI:10.1016/j.ctta.2022.100093 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

3. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А., Корічев, С. Ф., Юшкевич, С. В. (2023). Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °C. *Вісник ОНУ. Хімія*, 28, 2(85), 72–82. DOI:10.18524/2304-0947.2023.2(85).286605 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

4. Kornienko, O. A., **Yurchenko, Yu. V.**, Olifan, O. I., Samelyuk, A. V., Zamula, M. V. (2023). Isothermal section of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ ternary phase diagram at 1100 °C. *Hybrid Adv.*, 4, 100085. DOI:10.1016/j.hybadv.2023.100085 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів).

5. **Yurchenko, Yu. V.**, Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Samelyuk, A. V., Yushkevych, S. V., Zamula, M. V. (2023). Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C and 1700 °C. *Open Ceram. (Q2)*, 15, 100421. DOI:10.1016/j.oceram.2023.100421 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

6. **Yurchenko, Yu. V.**, Kornienko, O. A., Olifan, O. I., Sameliuk, A. V., Yushkevych, S. V., Zamula, M. V. (2024). Experimental study of isothermal sections of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ ternary diagram at 1500 °C and 1700 °C. *CALPHAD: Comput. Coupling Ph. Diagr. Thermochem.* (**Q2**), 86, 102721. DOI:10.1016/j.calphad.2024.102721 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка даних, підготовка рукопису статті).

7. Kornienko, O., **Yurchenko, Yu.**, Olifan, O., Samelyuk, A., Zamula, M., Pavlenko, O. (2024). Phase relations in the $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ system at 1250 °C and 1500 °C. *Chem. Thermodyn. Therm. Anal.* (**Q3**), 100144. DOI:10.1016/j.ctta.2024.100144 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

8. **Юрченко, Ю. В.**, Корічев, С. Ф., Барщевська, Г. К., Забіяка, К. І. (2024). Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--HfO}_2$ при 1100 °C. *Вісник ОНУ. Хімія*, 29, 2(88), 85–93. DOI:10.18524/2304-0947.2024.2(88). 322133 (Особистий внесок здобувача – приготування зразків, обробка результатів, підготовка рукопису статті).

Тези доповідей:

9. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А. (2019). Фазові взаємодії в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ при 1600 °C. *XI Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2019» (22–24 квітня 2019 р., м. Харків)*, 45–46.

10. **Юрченко, Ю. В.**, Барщевська, Г. К., Биков, О. І., Корнієнко, О. А., Самелюк, А. В. (2021). Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C. *V Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (15 квітня 2021 р., м. Житомир)*, 199–200.

11. **Юрченко, Ю. В.**, Биков, О. І., Самелюк, А. В., Корнієнко, О. А. (2021). Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Sm}_2\text{O}_3$ при 1600 °C. *VII Всеукраїнська науково-практична конференція «Актуальні проблеми науково-промислового комплексу регіонів – 2021» (17–21 травня 2021 р., м. Рубіжне)*, 54–55.

12. Kornienko, O. A., **Yurchenko, Yu. V.**, Bykov, O. I., Samelyuk, A. V., Zamula, M. V. (2022). Phase relation studies in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ system at 1500 °C. *VIIIth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds» (MSRC–2022, May 24–27, 2022, Kyiv, Ukraine)*, 14.

13. Sholom, A. A., Spasonova, L. M., **Yurchenko, Yu. V.**, Olifan, O. I., Kornienko, O. A. (2023). Phase equilibria in ternary $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd, Sm}$) systems at 1500 °C. *4th International Congress on Materials & Structural Stability (PI–407, March 8–10, 2023, Rabat, Morocco)*, 167.

14. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А., Биков, О. І., Самелюк, А. В., Замула, М. В. (2023). Фазові рівноваги в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ при 1700 °C в атмосфері повітря. *VI Міжнародна (XVI Українська) наукова конференція студентів, аспірантів і молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення» (ХПС–2023, 21–23 березня 2023 р., м. Вінниця)*, 81.

15. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко О. А., Замула М. В., Самелюк А. В., Оліфан

О. І., Суббота І. С. (2023). Ізотермічний переріз діаграми стану трикомпонентної системи $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Nd}_2\text{O}_3$ за температури 1100 °С. *XIV Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання – 2023»* (24–26 квітня 2023 р., м. Харків), 60–61.

16. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А., Корічев, С. Ф., Замула, М. В., Самелюк, А. В., Спасьонова, Л. М. (2023). Ізотермічний переріз діаграми стану системи на основі діоксидів цирконію, гафнію та оксиду європію при 1500 °С. *VII Всеукраїнська наукова конференція «Актуальні задачі хімії: дослідження та перспективи» (A3X 2023, 19 квітня 2023 р., м. Житомир)*, 153–154.

17. **Yurchenko, Yu. V.**, Korniienko, O. A., Korichev, S. F., Samelyuk, A. V., Zamula, M. V., Spasonova, L. N. (2023). Phase equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Eu}_2\text{O}_3$ system at 1700 °С. *8th International Materials Science Conference HighMatTech–2023 (October 2–6, 2023, Kyiv, Ukraine)*, 52.

18. **Юрченко, Ю. В.**, Корнієнко, О. А., Корічев, С. Ф., Замула, М. В., Самелюк, А. В., Барщевська, Г. К. (2024). Фазові рівноваги в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ за температури 1500 °С. *VII Міжнародна (XVII Українська) наукова конференція студентів, аспірантів та молодих учених «Хімічні проблеми сьогодення»* (19–21 березня 2024 р., м. Вінниця), 119.

19. Korniienko, O., **Yurchenko, Yu.**, Korichev, S., Sameljuk, A., Barchevska, H., Subota I. (2024). Phase relation of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--La}_2\text{O}_3$ system at 1500–1100 °С. *IXth International Samsonov Conference «Materials Science of Refractory Compounds» (MSRC–2024, May 27–30, 2024, Kyiv, Ukraine)*, 17.

АНОТАЦІЯ

Юрченко Ю. В. Фазові взаємодії в системах оксидів $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$, де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$. – Кваліфікаційна робота на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – Фізична хімія. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, 2025 р.

Дисертаційна робота висвітлює дослідження фазових рівноваг в потрійних системах $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (де $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$), закономірності фізико-хімічної взаємодії у вказаних системах та побудову відповідних ізотермічних перерізів. Дослідження проведено з використанням фізико-хімічних методів – сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ), рентгенофазового аналізу (РФА) та локального рентгеноспектрального аналізу (ЛРСА).

Зміст дисертаційної роботи викладений у 8 розділах, в яких представлено основні результати дисертації.

У **вступі** обґрунтовано актуальність, визначено мету та завдання, а також описано предмет, об'єкт та методику дослідження, встановлено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів дисертаційної роботи.

У **першому** розділі подано огляд літератури, що містить аналіз граничних подвійних систем для проведення дослідження фазових взаємодій в системах оксидів $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$). Відомості щодо фазових взаємодій в досліджуваних потрійних системах в огляді літератури відсутні. Встановлено, що дослідження фазових взаємодій в системі $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$

потребує уточнення меж фазових полів у граничній системі $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$.

У **другому** розділі представлено методику проведення експерименту, яка поєднує характеристику вихідних речовин, процеси приготування та термічної обробки зразків, а також методи ідентифікації фазового складу та дослідження структури цих зразків.

В розділах з **третього по сьомий** представлено результати дослідження фазових взаємодій в системах оксидів $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) – фазовий та хімічний склад зразків, параметри елементарних комірок фаз та їх залежності за концентрацією визначеного компонента, мікроструктури та дифрактограми. На основі цих даних встановлено, що в зазначених системах утворюються тверді розчини на основі кристалічних модифікацій вихідних компонентів та впорядкованої кубічної структури типу пірохлору. Дані тверді розчини утворюються згідно механізмів ізовалентного та гетеровалентного заміщення, їх структурна стабільність зумовлена координаційними чинниками. Отримані дані свідчать про утворення неперервного ряду твердих розчинів на основі впорядкованої структури типу пірохлору для всіх перелічених систем, за винятком $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$, в якій утворюється відповідний граничний твердий розчин. На основі отриманих даних побудовано ізотермічні перерізи діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) при 1100, 1250, 1500, 1600 та 1700 °C.

У **восьмому** розділі описано закономірності будови потрійних систем ряду $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La–Yb}$). Представлено прогноз для ізотермічних перерізів діаграм стану систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Dy, Yb, Y}$) при 1500 °C, прогноз для ізотермічних перерізів при 1900, 2100 °C та проекції поверхонь ліквідусу діаграм стану потрійних систем $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$).

Представлені результати дослідження фазових взаємодій в системах оксидів $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) є довідниковим матеріалом, котрий можна використовувати при розробці новітніх матеріалів конструкційного та функціонального призначення. Вибраний в дослідженні температурний інтервал відповідає режиму виготовлення та експлуатації кераміки на основі діоксидів цирконію, гафнію та оксидів лантанодів, для чого важливо мати інформацію про стабільність твердих розчинів і проміжних фаз в цих умовах.

Ключові слова: оксиди РЗЕ, оксиди лантанодів, діоксид гафнію, діоксид цирконію, твердий розчин, упорядкована структура типу пірохлору, ізотермічний переріз, діаграма стану.

SUMMARY

Yurchenko Yu. V. Phase interactions in $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ternary oxide systems, where $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, and Gd}$. – Qualification work in manuscript form.

Thesis for a Candidate of Chemical Sciences degree in the specialty of Physical Chemistry (02.00.04). – I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 2025.

The dissertation highlights research into phase equilibria in ternary systems $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (where $\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, and Gd}$), patterns of physicochemical interaction in these oxide systems, and the construction of corresponding isothermal

sections. The research was conducted using the following methods: scanning electron microscopy (SEM), phase analysis by X-ray diffraction (XRD), and energy-dispersive spectroscopy (EDS).

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

The **introduction** justifies the relevance, defines the purpose and objectives, and describes the subject, object, and methodology of the research, establishing the scientific novelty and practical significance of the results obtained in the dissertation.

The **first** chapter provides a literature review containing an analysis of boundary binary systems for studying phase interactions in $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ternary oxide systems. The literature lacks information about phase interactions in the studied ternary oxide systems. It has been determined that clarifying the boundaries of phase fields in the binary $\text{HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system is necessary for studying phase interactions in the ternary $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ system.

The **second** chapter describes an experimental approach that combines the qualities of the initial materials, preparation, and heat treatment processes, as well as methods for identifying the phase composition and studying the structure of samples.

Chapters **three through seven** present the results of the research on phase interactions in $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ternary oxide systems. The dataset provides information on the phase and chemical composition of the samples, the unit cell parameters of the formed phases, the dependencies of these parameters on composition, micro-imaging, and XRD (EDS) patterns. Based on these data, it has been determined that solid solutions form in these systems from polymorphic crystal forms of the initial components, and an ordered phase with a pyrochlore-type cubic structure. Derived solid solutions form via isovalent and heterovalent substitution mechanisms, and their structural stability depends on the ionic-coordination factors. The obtained data indicate the formation of a continuous series of solid solutions with an ordered phase with a pyrochlore-type structure for all of the examined systems except $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$, in which a boundary solid solution forms instead. Isothermal sections of the phase diagrams for the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ternary systems were constructed at temperatures of 1100, 1250, 1500, 1600, and 1700 °C.

The **eighth** chapter describes the structure patterns of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La--Yb}$) ternary systems, particularly the prediction for the isothermal sections of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Dy, Yb, Y}$) ternary phase diagrams at 1500 °C. It also provides prediction for the isothermal sections at 1900 and 2100 °C, as well as the projections of the liquidus surface contours of the $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ternary phase diagrams.

The results of the study of phase interactions in $\text{ZrO}_2\text{--HfO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La, Nd, Sm, Eu, Gd}$) ternary oxide systems, which are presented here, can be used as a reference for developing novel structural and functional materials. The selected temperature range corresponds to the production and operational conditions of ceramics based on hafnium dioxide, zirconium dioxide, and lanthanide oxides. Understanding the stability of these solid solutions and intermediate ordered phases is crucial, particularly for new materials.

Keywords: rare earth oxides, lanthanide oxides, zirconia, hafnia, solid solution, pyrochlore-type structure, isothermal section, phase diagram.