УДК 544.344.015.3

Взаємодія в системах Y_2O_3 —Ln₂O₃ (Ln = Tb—Lu)

А. О. Макудера^{*}, С. М. Лакиза

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Україна, 03142, Київ, вул. Кржижановського, 3 *E-mail: <u>alina.makudera@gmail.com</u>

На основі аналізу даних літератури з побудованих експериментально діаграм стану систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = Tb—Lu), а також температур поліморфних перетворень оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) побудовано орієнтовні діаграми стану вказаної системи у всьому інтервалі температур і концентрацій.

Ключові слова: оксиди РЗЕ, У2О3, поліморфізм оксидів РЗЕ, діаграма стану.

Вступ

Високоентропійні металеві сплави з п'ятьма або більше основними елементами демонструють цікаві властивості, такі як твердість, міцність на розрив, електричний опір, надпровідність та магнетизм [1]. Нещодавно концепція високої ентропії була поширена на дибориди металів [2], карбіди [3], нітриди [4] та оксиди [5]. Високоентропійні оксиди привертають увагу завдяки цікавим функціональним властивостям, таким як висока діелектрична проникність, суперіонна літієва провідність, магнітні властивості, електрична та теплопровідність, оборотне накопичення енергії, висока каталітична активність окислення CO [1].

Взаємодія між оксидами лантаноїдів(3+) представляє інтерес також у зв'язку з використанням їх сумішей для стабілізації діоксидів цирконію та гафнію для одержання сучасних теплобар'єрних покриттів [6]. Окремий інтерес викликає взаємодія оксиду ітрію з оксидами лантаноїдів, оскільки Y₂O₃ є одним з найпоширеніших стабілізаторів ZrO₂ та HfO₂.

Характерною особливістю оксидів лантаноїдів є наявність п'яти поліморфних модифікацій: низькотемпературної кубічної С, моноклінної В, низькотемпературної гексагональної А, високотемпературних гексагоннальної Н і кубічної Х.

Питання поліморфізму оксидів лантаноїдів привертало значну увагу дослідників. Першими системний підхід до цього виявив Foex з співавторами [7]. Системний огляд на цю тему виконано у роботі [8]. Але найбільший вклад у розвиток цього питання внесли Лопато Л. М. зі співавторами [9]. З використанням похідного термічного аналізу (ПТА) і концентрованого сонячного випромінювання [10, 11] їм вдалося розділити ефекти поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів, що відбувались у вузькому інтервалі температур в діапазоні 2000—2500 °С. Такого розділення не вдавалось досягти традиційним методом диференційно-термічного аналізу (ДТА) з застосуванням радіаційного нагріву у печах опору і комбінованих термопар [12, 13]. Автори роботи [9] встановили закономірність реалізації поліморфних перетворень у всьому ряду оксидів лантаноїдів (рис. 1).



Рис. 1. Залежність температурних інтервалів стабільності поліморфних модифікацій оксидів лантаноїдів від атомного номера [9].

	• •		• 1		FA1
ομποροτυρμ	ποπινοηφιικ	ΠΑΝΑΤΡΛΝΑΙΗ		PZH	IUI
		псиствинсяв	UKUM/116		1 7 1
					1 1

0	Тип поліморфного перетворення							Τ _{пл} ,
Оксид	$C \leftrightarrows A$	C ≒ B	C≒H	B ≒ A	B ≒ H	A ≒ H	$H \leftrightarrows X$	°C
Y_2O_3		2350		2350		2350		2440
La_2O_3	—		—	-	—	2040	2110	2300
Ce ₂ O ₃		—		—		2060	2140	2305
Pr_2O_3				—		2075	2165	2310
Nd ₂ O ₃	_			_		2100	2190	2315
Pm_2O_3	—			1740		2115	2225	2320
Sm_2O_3			—	1930	—	2130	2270	2340
Eu ₂ O ₃	_			2080		2150	2320	2350
Gd_2O_3				2160		2190	2350	2365
Tb ₂ O ₃		1850		2165		2185	2325	2350
Dy ₂ O ₃	—	1940		2170		2180	2340	2345
Ho_2O_3	_	2180	_	2190		2210	2340	2350
Er_2O_3		2250		2270		2280	2350	2360
Tm_2O_3	—	2310		2320		2335	2360	2370
Yb ₂ O ₃	—	2350	—	2355	—	2360	2365	2380
Lu_2O_3		2355		2360		2365	2380	2390
Sc_2O_3	_			_		_	—	2403

Використовуючи цю закономірність, нами уточнено температури поліморфних перетворень оксидів лантаноїдів всього ряду (таблиця).

Взаємодія в подвійних, потрійних і більше компонентних системах з участю оксидів лантаноїдів вивчена недостатньо. Найбільше інформації існує про взаємодію у подвійних системах. Найповніше взаємодію у системах з участю оксидів лантаноїдів представляють у вигляді діаграм стану. У цій публікації розглянемо будову діаграм стану подвійних систем Y₂O₃—оксиди лантаноїдів ітрієвої підгрупи ряду Tb—Lu.

Системи Y_2O_3 —Ln₂O₃ (Ln = Tb—Lu)

3 семи подвійних систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = Tb—Lu) експерименттально побудовано три системи: Y_2O_3 — Er_2O_3 [14], Y_2O_3 — Dy_2O_3 [15] та Y_2O_3 — Tb_2O_3 [16] (рис. 2). На рисунку видно, що у цих системах спостерігається повна розчинність у рідкому і твердому станах. Відмінності у діаграми стану вносять поліморфні перетворення оксидів Ег та Dy, які відбуваються за різних температур (таблиця). Слід відмітити, що автори публікацій не змогли розрізнити фазові перетворення Dy₂O₃ X \leftrightarrows L (2345 °C) та X \backsim H (2340 °C), H \leftrightarrows A (2180 °C) та A \backsim B (2170 °C), оскільки використовували метод ДТА, оснащений струнною W/W-Re термопарою Кочержинського [12, 13], яка не дозволяє розрізняти теплові ефекти з невеликою різницею температур.

Температури фазових нонваріантних рівноваг твердому стані оцінювалися приблизно, їх значення лежать між температурами відповідних поліморфних перетворень компонентів.





Рис. 3. Прогноз будови діаграм стану систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = = Tb—Lu).

Оскільки температури фазових перетворень оксидів лантаноїдів ітрієвої підгрупи лежать вище 1800 °С і близько одна від одної, були побудовані орієнтовні діаграми цих систем на базі даних експериментальних досліджень систем Y_2O_3 — Er_2O_3 [14], Y_2O_3 — Dy_2O_3 [15] TaY_2O_3 — Tb_2O_3 [16], температур фазових перетворень оксидів Tb—Lu [9] і законів геометричної термодинаміки. Прогнозування будови подвійних діаграм стану систем лантаноїдів ітрієвої підгрупи та ітрію здійснювали на основі трьох положень.

1. Оскільки подвійні системи утворені оксидами лантаноїдів однієї (ітрієвої) підгрупи, то з великою ймовірністю в таких системах будуть утворюватися неперервні тверді розчини між компонентами (рис. 2).

2. Проміжні подвійні фази у цих системах не утворюються (рис. 2).

3. Утворення безперервних твердих розчинів відбувається з пониженням температур фазових перетворень у твердому стані до мінімума, зміщеного в бік більш низької температури перетворення у компонента системи.

Результати прогнозування будови діаграм стану систем Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = лантаноїди ітрієвої підгрупи) наведено на рис. 3. Ці прогнози будуть використані для прогнозування взаємодії у потрійних системах $La_2^IO_3$ — $Ln^{il}_2O_3$ — $Ln^{il}_2O_3$ — $Ln^{il}_2O_3$, створення робочих моделей таких систем і вибору складів зразків для експериментальної перевірки будови елементів діаграм стану обраних потрійних систем.

Проведений прогноз взаємодії у подвійних системах Y_2O_3 — Ln_2O_3 , де Ln = Tb—Lu свідчить про повну розчинність компонентів у рідкому і твердому станах, а також про проходження каскаду фазових перетворень X \leftrightarrows H \leftrightarrows A \leftrightarrows B \backsim C у твердому стані за перитектоїдним механізмом. Нижче 1850 °C в системах утворюються області твердих розчинів кубічної C-структури у всьому діапазоні концентрацій.

Висновки

Прогноз будови діаграм стану систем Y₂O₃—Ln₂O₃, де Ln = Tb—Lu, свідчить про очікувану повну розчинність компонентів систем у рідкому і твердому станах. Фазові перетворення твердих розчинів на основі поліморфних модифікацій X, H, A, B та C оксидів лантаноїдів проходять каскадом за високих температур за перитектоїдним механізмом. Потрійні сполуки у розглянутих системах не прогнозуються. Нижче 1850 °C в системах утворюються області твердих розчинів кубічної C-структури оксидів P3E у всьому діапазоні концентрацій.

Одержані результати будуть використані для прогнозування взаємодії у потрійних системах Ln¹₂O₃—Ln^{II}₂O₃—Ln^{III}₂O₃, створення робочих моделей таких систем і вибору складів зразків для експериментальної перевірки будови елементів діаграм стану обраних потрійних систем.

Цитована література

- 1. Pianassola M., Loveday M., McMurray J.W.. Koschan M., Melcher Ch., Zhuravleva M. Solid-state synthesis of multicomponent equiatomic rare-earth oxides. J. Amer. Ceram. Soc. 2020. Vol. 103, P. 2908–2918.
- Gild J., Zhang Y., Harrington T., Jiang S., Hu T., Quinn M.C., Mellor W.M., Zhou N., Vecchio K., Luo J. High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. *Sci. Rep*, 2016. Vol. 6, No. 1, P. 1–10.
- Braic M., Braic V., Balaceanu M., Zoita C.N., Vladescu A., Grigore E. Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatin. Technol.* 2010. Vol. 204. P. 2010–2014.
- Lai C.H., Cheng K.H., Lin S.J., Yeh J.W. Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. *Surf. Coatin. Technol.* 2008. Vol. 202, No. 15. P. 3732—3738.

- Rost C.M., Sachet E., Borman T., Moballegh A., Dickey E.C., Hou D. Jones J.L., Curtarolo S., Maria J.-P. Entropy-stabilized oxides. *Nat. Commun.* 2015. Vol. 6. P. 1–8.
- Lakiza S.M., Hrechanjuk M.I., Ruban O.K., Red'ko V.P., Hlabaj M.S., Myloserdov O.B., Dudnik O.V., Prokhorenko S.V. Thermal barrier coatings: current status, search andanalysis. *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. 2018. Vol. 57, No. 1–2. P. 82–113.
- Foex M., Traverse J.P. Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxydes de terres rares. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.* 1966. Vol. 3. P. 429–453.
- Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides. *Progr. Mater. Sci.* 2007. Vol. 52. P. 597–647.
- 9. Лопато Л.М., Шевченко А.В., Кущевский А.Е., Тресвятский С.Г. Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах. Изв. АН СССР. Неорган. матер. 1974, Том 10, № 8. С. 1481—1487.
- 10. Стегний А.И., Шевченко А.В., Лопато Л.М., Рубан А.К., Дверняков В.С., Пасичный В.В.Термический анализ окислов с использованием солнечного нагрева. Докл. Акад. наук УССР. Сер. А. 1979, № 6. С. 484—489.
- 11. Шевченко А.В., Ткаченко В.Д., Лопато Л.М. Способ определения температур фазовых превращений с использованием солнечной радиации. Порошковая металлургия. 1986, № 1. Р. 91—94.
- 12. Кожерский Ю.А., Шишкин Е.А., Василенко В.И. Аппарат для дифференциального термического анализа с датчиком термопары до 2200 °С. *Фазовые диаграммы металлических систем. Москва: Наука*, 1971, С. 245—249.
- 13. Лопато Л.М, Шевченко А.В., Кущевский А.Е. Исследования систем высокоогнеупорных окислов. Порошковая металлургия. 1972, № 1. Р. 88—92.
- 14. Майстер И.М., Лопато Л.М., Шевченко А.В., Нигманов Б.С. Система Y₂O₃— Er₂O₃. Изв. СССР. *Неорган. Материалы*. 1984. Том 20, № 3. С. 446—448.
- Нигманов Б.С., Шевченко А.В., Зайцева З.А., Лопато Л.М. Взаимодействие оксида диспрозия с оксидом иттрия. Неорганические материалы. 1986. Том 22, № 5. С. 780—783.
- Глушкова В.Б, Адилов Г.Т., Юсупова С.Г., Сигалов С.Г., Кравчинская М.В., Рахимов Р.Х. Фазовые отношения в YO_{1,5}—TbO_{1,5} and Tb_{1,5}—TbO_x системах. Изв. СССР. Неорган. Материалы. 1988. Том 24. [5]. Р. 795—799.

References

- Pianassola, M., Loveday, M., McMurray, J. W.. Koschan, M., Melcher, Ch., Zhuravleva, M. (2020). Solid-state synthesis of multicomponent equiatomic rare-earth oxides. *J. Am. Ceram. Soc.* V. 103, pp. 2908–2918.
- Gild, J, Zhang, Y, Harrington, T, Jiang, S, Hu, T, Quinn, M.C, Mellor, W. M., Zhou, N., Vecchio, K., Luo, J. (2016). High-entropy metal diborides: A new class of high-entropy materials and a new type of ultrahigh temperature ceramics. Sci. Rep. V. 6, No. 1, pp. 1—10.
- Braic, M., Braic, V., Balaceanu, M., Zoita, C. N., Vladescu, A., Grigore, E. (2010). Characteristics of (TiAlCrNbY)C films deposited by reactive magnetron sputtering. Surf. Coat. Technol., Vol. 204, pp. 2010–2014.
- Lai, C. H., Cheng, K. H., Lin, S. J., Yeh, J. W. (2008). Mechanical and tribological properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings. Surf. Coatings Technol., Vol. 202, No. 15, pp. 3732–3738.
- 5. Rost, C. M., Sachet, E., Borman, T., Moballegh, A., Dickey, E. C., Hou, D. Jones, J. L., Curtarolo, S., Maria, J.-P. (2015). Entropy-stabilized oxides. Nat. Commun., Vol. 6, pp. 1–8.
- Lakiza, S. M., Hrechanjuk, M. I., Ruban, O. K., Red'ko, V. P., Hlabaj, M. S., Myloserdov, O. B., Dudnik, O. V., Prokhorenko, S. V. (2018). Thermal barrier cjatings: current status, search andanalysis.Powder Metallurgy and Metal Ceramics. Vol. 57, No. 1–2, pp. 82–113.
- Foex, M., Traverse, J.P. (1966). Remarques sur les transformations cristallines presentees a haute temperature par les sesquioxydes de terres rares. Rev. Int. Hautes Temp. Refract.Vol. 3. P. 429–453.

- Zinkevich M. (2007). Thermodynamics of rare earth sesquioxides.Progr. Mater. Sci..Vol. 52, pp. 597–647.
- Lopato, L. M., Shevchenko, A. V., Kuschevsky, A. E., Tresvyatskij, S.G. (1974). Polymorphic transformation of rare earth elements oxides at high temperature. Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., Vol. 10, No. 8, pp. 1481—1487[in Russian].
- Stehniy, A. I., Shevchenko, A. V., Lopato, L. M. et al. (1979). Thermal analysis of oxides using solar radiation. Dokl. Akad. NaukUSSR. Ser. A. No. pp. 484—489 [in Russian].
- 11. Shevchenko, A. V., Tkachenko, V. D., Lopato, L. M. (1986). Techniques for determining phase transition temperatures using solar radiation. Poroshkovaya Metallurgiya. No. 1, pp. 91–94 [in Russian].
- 12. Kocherzinsky, Yu.A., Shishkin, E.A., Vasilenko, V.I. (1971). Apparatus for differential thermal analysis with a thermocouple sensor up to 2200 °C. Phase diagrams of the metal systems. Moscov: Nauka, pp. 245–249 [in Russian].
- 13. Lopato, L. V., Shevchenko, A. V., Kuschevsky, A. E. (1972). Investigation of high refractory oxidessystems., Poroshkovaya Metallurgiya, No. 1, pp. 88–92 [in Russian].
- Majsterl, M., Lopato, L. M., Shevchenko, A. V., Nigmanov, B. S. (1984). The system Y₂O₃— Er₂O₃.Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. Vol. 20, No. 3, pp. 446—448 [in Russian].
- Nigmanov, B. S., Shevchenko, A. V., Zajceva, Z. O., Lopato L. M. (1986). Interactionof Disprozia with Yttria.Neorg. Mater. Vol. 22, No. 5, pp. 780—783 [in Russian].
- Glushkova, V. B., Adylov, G. T., Yusupova, S. G., Sigalov, L. M., Kravchinskaya M. V., Rakhimov, R. Kh. (1988). Phase relationships in YO_{1.5}—TbO_{1.5} and Tb_{1.5}—TbO_x systems.Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater. Vol. 24, No. 5. pp. 795—799 [in Russian].

Interaction in the systems Y_2O_3 — Ln_2O_3 (Ln = Tb—Lu)

A. O. Makudera^{*}, S. M. Lakiza

Frantsevich Institute for Problems of Materials Sciences NAS of Ukraine ID ORCID: 0000-0002-9456-2834 *E-mail:alina.makudera@gmail.com

Based on the analysis of literature data from experimentally constructed phase diagrams of Y_2O_3 — Ln_2O_3 systems (Ln = Tb—Lu), as well as temperatures of polymorphic transformations of rare earth oxides (REE), tentativephase diagrams of Y_2O_3 — Ln_2O_3 systems (Ln = Tb—Lu) were constructed in wide intervals of temperatures and concentrations. Prediction of the binaryphase diagrams structure of yttria yttrium subgroup lanthanides systems was carried out on the basis of three principles: 1. Since double systems are formed by lanthanide oxides of one (yttrium) subgroup, it is very likely that in such systems continuous solid solutions will be formed between the components. 2. Intermediate binary phases are not formed in these systems. 3. The formation of continuous solid solutions occurs with a decrease in the temperatures of phase transformations in the solid state to a minimum shifted towards a lower transformation temperature of the system component. The forecast of the Y_2O_3 —Ln₂O₃ systemsphase diagrams structure, where Ln = Tb-Lu, indicates the complete solubility of the components in the liquid and solid states. Binary compounds in the considered systems are not predicted. Phase transformations in the solid solutions on the basis of polymorphic modifications X, H, A, B and C of lanthanide oxides cascade at high temperatures by the peritectoid mechanism. Below 1850 °C regions of solid solutions with cubic C-structure of REE oxides are formed in the whole range of concentrationsin the systems.

Keywords: REE oxides, yttria, polymorphs of REE oxides, phase diagram.