

БУДОВА ІЗОТЕРМІЧНОГО ПЕРЕРІЗУ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ ЗА ТЕМПЕРАТУРИ 1500 °С

О. А. Корнієнко*, О. І. Биков, А. В. Самелюк, О. Р. Андрієвська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ 03680, Україна

*e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

За допомогою методів рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за температури 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) та моноклінної (В) модифікацій Gd_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (Т) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту на основі ZrO_2 та упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору $Zr_2Ln_2O_7$. Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

Ключові слова: оксиди РЗЕ, фазові рівноваги, тверді розчини.

ВСТУП. Швидкий розвиток сучасної науки та технологій потребує створення нових матеріалів, чий механічні властивості вищі за ті, які вже використовують на сьогодні. Цирконати лантанодів $Ln_2Zr_2O_7$ характерні відсутністю фазових переходів у широкому інтервалі температур та концентрацій, високим коефіцієнтом температурного розширення та температурою плавлення, низькою теплопровідністю (порівняно з ZrO_2 , стабілізованим Y_2O_3), що дозволяє вважати їх перспективними матеріалами для використання як теплозахисні покриття. Матеріали на основі фаз зі структурою типу пірохлору мають хімічну та радіаційну стійкість, їх вважають пер-

спективними для іммобілізації високоактивних відходів ядерної енергетики [1–6]. Діаграми стану систем $ZrO_2-La_2O_3-Ln_2O_3$ є фізико-хімічною основою для створення матеріалів термобар'єрних покриттів.

Обмежуючі подвійні системи $ZrO_2-La_2O_3$, $ZrO_2-Gd_2O_3$, $La_2O_3-Gd_2O_3$ вивчені у широкому інтервалі температур (1100–2700 °С) і концентрацій (0–100 %).

Фазові рівноваги в подвійних системах $La_2O_3-Ln_2O_3$, $ZrO_2-Ln_2O_3$ характеризують утворенням твердих розчинів заміщення на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Для оксидів рідкісноземельних елементів (Ln_2O_3) відомо від двох до п'яти поліморфних модифікацій:

низькотемпературна гексагональна (А, просторова група $P63/mmm$), моноклінна (В, просторова група $C2/m$), низькотемпературна кубічна (С, просторова група $Ia3$), високотемпературна гексагональна (Н, просторова група $P63/mmc$) та кубічна (Х, просторова група $Im3m$) [7–12]. Низькотемпературні модифікації оксидів РЗЕ стабілізують в залежності від іонного радіуса Ln^{3+} в інтервалі температур 1000–1800 °С. Для оксидів РЗЕ церієвої підгрупи характерні А- та В-форми, тоді як оксиди РЗЕ ітрієвої групи кристалізуються в С-формі. Поліморфні переходи в системах ряду $La_2O_3-Ln_2O_3$ можуть бути як зворотними ($C \rightleftharpoons H$), так і незворотними ($C \rightarrow A$, $C \rightarrow B$) в оксидах La, ..., Gd, що, на думку В. Б. Глушкової [10], зумовлено видаленням залишкових гідроксильних груп із ґратки оксидів. Таким чином будову діаграм стану систем на основі оксидів РЗЕ ускладнено поліморфізмом. Те, що деякі поліморфні форми існують тільки за високих температур, зумовлює методичні особливості дослідження цих систем [12, 13]. Поліморфізм вихідних компонентів визначають також стійкістю проміжних фаз у системах цього ряду. Інша особливість фазових рівноваг у подвійних системах на основі оксидів РЗЕ полягає в тому, що взаємну розчинність (повну або часткову) спостерігають між всіма компонентами. Взаємна розчинність компонентів або утворення проміжних фаз залежать від співвідношення іонних радіусів та відповідності типів кристалічної ґратки за певної температури [7–11, 14–16].

Фазові рівноваги та структура фаз, що утворюються в системі $La_2O_3-Gd_2O_3$, досліджено в [8, 17–22]. Встановлено, що у системі $La_2O_3-Gd_2O_3$ утворюються три типи

неперервних твердих розчинів на основі гексагональних (А і Н) і кубічної (Х) модифікацій оксидів РЗЕ. Обмежену область гомогенності знайдено на основі моноклінної (В) модифікації Gd_2O_3 . Максимальна температура існування твердого розчину на основі В- Gd_2O_3 становить 2080 °С, що відповідає температурі фазового перетворення $B \rightleftharpoons A$ чистого Gd_2O_3 . Розчинність La_2O_3 в В- Gd_2O_3 становить: 10 мол. % за 2020 °С, 20 мол. % за 1900 °С і 50 мол. % за 1580 °С [17]. Фазовий перехід $A \rightleftharpoons H$ у системі $La_2O_3-Gd_2O_3$ зафіксовано тільки за допомогою термічного аналізу за наявності екзотермічного ефекту на кривих охолодження. Система характерна мінімумом **поблизу складу** 60 мол. % La_2O_3 і ~2300 °С [17].

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом гадолінію досліджено в [23–30]. В [27] показано, що за температури 1140–1145 °С відбувається тетрагонально-моноклінне перетворення. В області утворення впорядкованої структури типу пірохлору спостерігають розрив розчинності фази типу флюориту. Фаза типу пірохлору стабільна до температури 1550 °С [28], далі розпадається і утворюється дефектна структура флюориту. Область гомогенності кубічної С-модифікації Gd_2O_3 існує в концентраційному інтервалі від 88 до 65 мол. % Gd_2O_3 . Згідно [29], в області з високим вмістом Gd_2O_3 утворюється вузьке поле твердих розчинів на основі моноклінної В-модифікації оксиду гадолінію. Максимальна розчинність ZrO_2 в В- Gd_2O_3 складає ~ 4 мол. % за 2050 °С. Ліквідус системи характеризують наявністю однієї евтектичної точки ($L \rightleftharpoons F+X$) із координатами 2160 °С, 24 мол. % ZrO_2 –76 мол. % Gd_2O_3 [23] і 2227 °С, 25 мол. % ZrO_2 –75 мол. % Gd_2O_3 [26].

Взаємодію діоксиду цирконію з оксидом лантану досліджено в [23, 31–32]. Найбільш достовірними прийнято враховувати дані, які представлено в [23]. Діаграму стану системи $ZrO_2-La_2O_3$ характеризують наявністю областей твердих розчинів на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів: тетрагональної (Т) і кубічної (F) зі структурою типу флюориту модифікацій ZrO_2 , високотемпературної кубічної (X) та гексагональних (Н і А) модифікацій La_2O_3 , упорядкованої фази $La_2Zr_2O_7$ із кубічною структурою типу пірохлору (Ру). Згідно з [31] цирконат лантану плавиться конгруентно за 2340 °С. Ліквідус характеризують наявністю двох евтектичних точок із координатами 76 мол. % ZrO_2 , 2315 °С і 37 мол. % ZrO_2 , 1980 °С.

Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С у літературі відсутні.

Метою роботи є дослідження фазових рівноваг у потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій та побудова відповідного ізотермічного перерізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Як вихідні речовини використовували азотнокислу сіль цирконію $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$, оксиди: La_2O_3 марки ЛаО-1, Gd_2O_3 марки ГдО-Г зі вмістом основного компонента 99,99 %. Оксиди перед зважуванням просушували в муфелі за 300 °С (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 мол %. Наважки оксидів розчиняли у HNO_3 (1:1), випарювали та прожарювали за 800 °С упродовж 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Для гомогенізації шихт обрано багатостадійний режим

термооброблення: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) за 1250 °С упродовж 2247 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ($MoSi_2$) за 1500 °С упродовж 50 год у повітрі, в результаті чого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно до діаграми стану системи.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконано за методом порошку на установці «ДРОН-3» за кімнатної температури (CuK α -випромінювання). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 15 до 90°. Параметри елементарних комірок розраховано за методом найменших квадратів із використанням програми LATTEC із похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа «SUPERPROBE-733» («JEOL», Japan, «Palo Alto», CA) у зворотній відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків із напиленням шаром золота.

Для дослідження фазових рівноваг у потрійній системі приготовлено зразки, складу яких лежать на п'яти променях: ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3); ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3); ZrO_2 –(30 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Gd_2O_3); Gd_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % La_2O_3); La_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % Gd_2O_3) та двох ізоконцентраціях 15 і 45 мол. % ZrO_2 .

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану

системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться у рівновазі за цієї температури, наведено у таблиці.

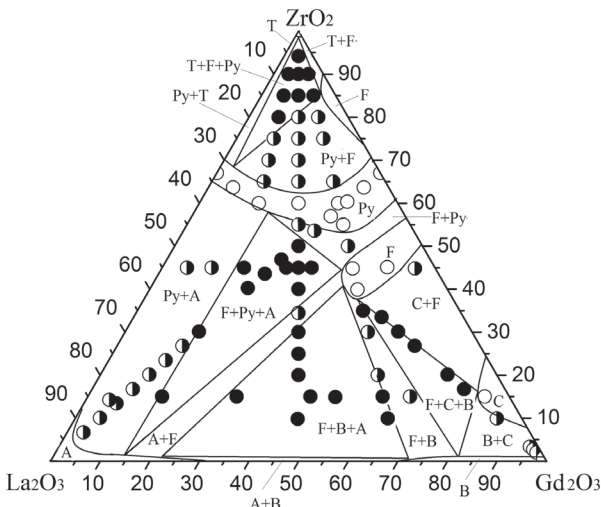


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C (● – трифазні; ◐ – двофазні; ○ – однофазні зразки)

У потрібній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C нові фази не виявлено. Характер фазових рівноваг визначає будова обмежуючих подвійних систем.

Встановлено, що в системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °C утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (C) та моноклінної (B) модифікації Gd_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 , тетрагональної (T) модифікації ZrO_2 , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту $F-ZrO_2$ та упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Zr_2Ln_2O_7$.

Для визначення положення меж фазових полів, крім даних про фазовий склад зразків, використовували концентраційні

залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз (рис. 2–5).

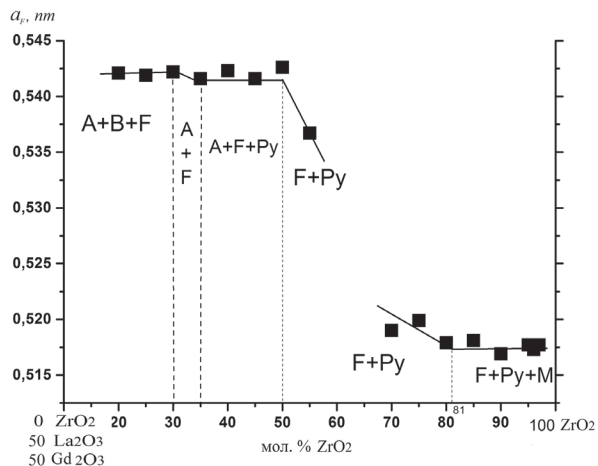


Рис. 2. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) у перерізі $ZrO_2-(50 \text{ мол. \% } La_2O_3-50 \text{ мол. \% } Gd_2O_3)$ у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після випалу зразків за 1500 °C

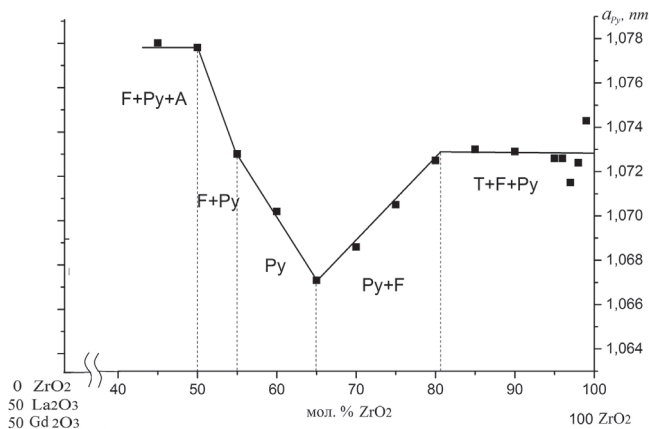


Рис. 3. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) за перерізом $ZrO_2-(50 \text{ мол. \% } La_2O_3-50 \text{ мол. \% } Gd_2O_3)$ у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після випалу зразків за 1500 °C

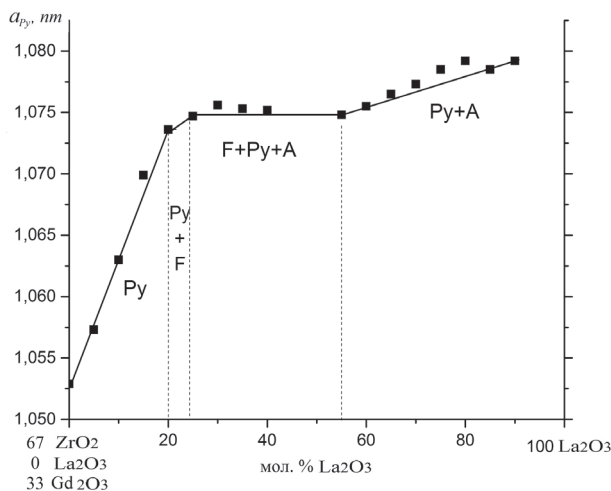


Рис. 4. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) у перерізі La_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 – 33 мол. % Gd_2O_3) у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 після випалу зразків за 1500 °С

La_2O_3 в T-ZrO_2 є невеликою і складає ~ 0,5 мол. %, що підтверджено даними РФА та мікроструктурних досліджень. Тверді розчини на основі тетрагональної модифікації виявлено в двофазних (Py+T) та (F+T) та трифазній області (Py+F+T). Характерну мікроструктуру для трифазної області представлено на (рис. 6 г). Фази чітко розрізняються за контрастом. За даними якісного мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено, що світла фаза належить F-ZrO_2 , сіра – $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, а темну фазу відноситься до T-ZrO_2 .

Твердий розчин на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту перебуває в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в цій системі. Подібно до того, як у подвійній системі ZrO_2 – Gd_2O_3 спостерігали розрив розчинності фази F-ZrO_2 в області існування сполуки $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, поле твердих розчинів на основі флюориту в потрійній системі теж зазнає розриву в області утворення упорядкованої фази типу пірохлору. Границі області гомогенності F-фази проходять від відповідних координат в обмежувчій системі ZrO_2 – Gd_2O_3 (49–43 мол. % Gd_2O_3 і 26–10 мол. % Gd_2O_3). Параметри елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу флюориту (F) змінюються від $a=0,5420$ нм для трифазного зразка (B+F+A) складу 10 мол. % ZrO_2 –45 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Gd_2O_3 до $a=0,5416$ нм для двофазного зразка (F+A) складу 35 мол. % ZrO_2 –32,5 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3 та до $a=0,5423$ нм для трифазного зразка (F+A+Py) складу 40 мол. % ZrO_2 –30 мол. % La_2O_3 –27,5 мол. % Gd_2O_3 і до $a=0,5367$ нм для двофазного зразка (F+Py) складу 55 мол. % ZrO_2 –22,5 мол. % La_2O_3 –22,5 мол. % Gd_2O_3 , а

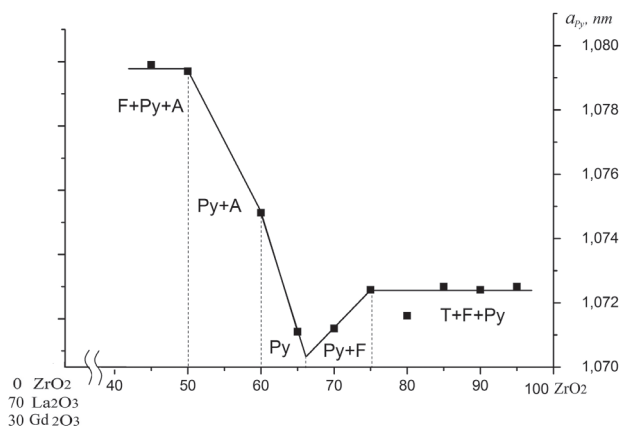


Рис. 5. Концентраційна залежність параметрів елементарних комірок твердих розчинів зі структурою типу пірохлору (Py) за перерізом ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3) у системі ZrO_2 – La_2O_3 – Gd_2O_3 після випалу зразків за 1500 °С

В області з високим вмістом ZrO_2 утворюються тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO_2 . Розчинність

також від $a=0.5192$ нм для двофазного зразка (F+Py) складу 65 мол. % ZrO_2 –17,5 мол. % La_2O_3 –17,5 мол. % Gd_2O_3 та до $a=0.5181$ нм для трифазного зразка (F+Py+T), що містить 85 мол. % ZrO_2 –7,5 мол. % La_2O_3 –7,5 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя ZrO_2 –(50 мол. % La_2O_3 –50 мол. % Gd_2O_3), (табл.). Максимальна розчинність оксиду лантану в твердому розчині на основі флюориту становить 20 мол. %. У невпорядкованій фазі F- ZrO_2 іони Zr^{4+} заміщуються іонами Gd^{3+} , а ті, своєю чергою, ізоморфно заміщуються іонами La^{3+} . Якщо концентрація La_2O_3 становить понад 20 мол. %, то частина твердого розчину упорядковується з утворенням фази зі структурою типу пірохлору. В області з більшою концентрацією оксиду цирконію спостерігають значно меншу область гомогенності F- ZrO_2 . Вздовж ізоконцентрації 85 мол. % ZrO_2 спостерігають упорядкування фази типу пірохлору при додаванні < 4 мол. % La_2O_3 . На дифрактограмах зразків, що характеризують дво- та трифазні області, чітко проявляються обидві фази кубічної симетрії, F- ZrO_2 та $Ln_2Zr_2O_7$, накладення піків двох фаз не є характерним для цієї системи. Границі області гомогенності твердих розчинів на основі F- ZrO_2 визначено за допомогою складів 40 мол. % ZrO_2 –18 мол. % La_2O_3 –42 мол. % Gd_2O_3 , 45 мол. % ZrO_2 –16,5 мол. % La_2O_3 –38,5 мол. % Gd_2O_3 , 45 мол. % ZrO_2 –10 мол. % La_2O_3 –45 мол. % Gd_2O_3 (однофазні) та двофазних 45 мол. % ZrO_2 –5 мол. % La_2O_3 –55 мол. % Gd_2O_3 (C+F), 50 мол. % ZrO_2 –15 мол. % La_2O_3 –35 мол. % Gd_2O_3 (Py+F), а також трифазного 35 мол. % ZrO_2 –19,5 мол. % La_2O_3 –45,5 мол. % Gd_2O_3 (B+C+F).

Мікроструктури, що характеризують тверді розчини зі структурою типу флюо-

риту, а також гетерогенні області на їхній основі, представлено на рис. 6 а – д, е. Зразок, що містить 25 мол. % ZrO_2 –37,5 мол. % La_2O_3 –37,5 мол. % Gd_2O_3 характеризують наявністю трьох складових, що чітко відрізняються за контрастом та морфологією. Матрицю складають тверді розчини F- ZrO_2 ; світла, більш крихка фаза – A- $La(OH)_3$; темна фаза характеризує впорядковані тверді розчини зі структурою типу пірохлору (рис. 6 а). Зі збільшенням концентрації ZrO_2 кількість фази зі структурою типу пірохлору збільшується (рис. 6 б) та складає матрицю, отримані результати узгоджують із даними рентгенофазового аналізу. Мікроструктури гетерогенної області (Py+F) характерні наявністю двох структурних складових, що відрізняються за морфологією. Фаза, яка характерна дрібнозернистою поруватою структурою, було ідентифіковано як упорядковану фазу зі структурою типу пірохлору; інша, майже безпориста структура належить F- ZrO_2 (рис. 6 в). Зразок складу 20 мол. % ZrO_2 –24 мол. % La_2O_3 –56 мол. % Gd_2O_3 характерний наявністю двох складових, що чітко відрізняються за контрастом. Матрицю складають тверді розчини B- Gd_2O_3 , темна фаза належить твердому розчину типу флюориту F- ZrO_2 (рис. 6 е).

Упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Ln_2Zr_2O_7$ (Py) утворює неперервний ряд твердих розчинів та знаходиться в рівновазі з усіма фазами, що існують у системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за температури 1500 °C. Збільшення області гомогенності зі сторони обмеженої подвійної системи $ZrO_2-Gd_2O_3$ пов'язано зі стійкістю цієї фази в цій подвійній системі. Параметри елементарних комірок $La_2Zr_2O_7$ (Py) змінюються від $a=1,0788$ нм для однофазного

зразка (Pu) складу 67 мол. % ZrO_2 -33 мол. % La_2O_3 -0 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0767$ нм для граничного твердого розчину складу 50 мол. % ZrO_2 -35 мол. % La_2O_3 -15 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя Gd_2O_3 - (67 мол. ZrO_2 -33 мол. % La_2O_3) та від $a=1,0529$ нм для зразка складу 67 мол. % ZrO_2 -0 мол. % La_2O_3 -33 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0736$ нм для двофазного зразка (Pu+F) складу

53,6 мол. % ZrO_2 -20 мол. % La_2O_3 -26,4 мол. % Gd_2O_3 та до $a=1,0747$ нм для трифазного зразка (Pu+F+A) складу 50,25 мол. % ZrO_2 -25 мол. % La_2O_3 -24,74 мол. % Gd_2O_3 , а також до $a=1,0792$ нм для двофазного зразка (Pu+A), що містить 30,15 мол. % ZrO_2 -55 мол. % La_2O_3 -14,85 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя La_2O_3 - (67 мол. ZrO_2 -33 мол. % Gd_2O_3).

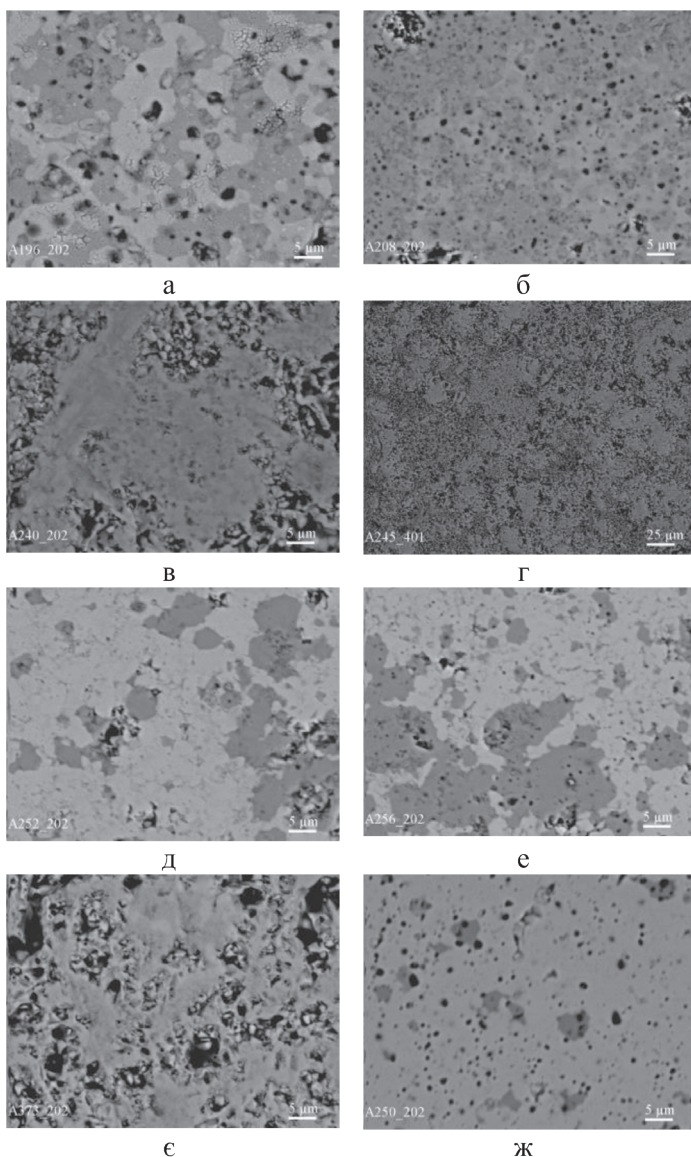


Рис. 6 – Мікроструктури зразків системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ після термооброблення зразків за 1600 °C:

a – 25 мол. % ZrO_2 -37.5 мол. % La_2O_3 -37.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000, (A+Pu+F);

б – 55 мол. % ZrO_2 -22,5 мол. % La_2O_3 -22,5 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000, (A+Pu+F) кришка – A_3 , сіра – Pu, темна – F, тут і далі чорне – пори;

в – 75 мол. % ZrO_2 -17.5 мол. % La_2O_3 -7.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (Pu+F) порувата – Pu, світла F;

г – 85 мол. % ZrO_2 -10.5 мол. % La_2O_3 -4.5 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 400, (T+F+Pu), світла – Pu, сіра – F, темна T;

д – 45 мол. % ZrO_2 -5 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (F+C);

е – 20 мол. % ZrO_2 -24 мол. % La_2O_3 -56 мол. % Gd_2O_3 , BSE× 2000, (F+B) світла – B, темна – F;

є – 60.3 мол. % ZrO_2 -29.7 мол. % La_2O_3 -10 мол. % Gd_2O_3 , BSE × 2000, (Pu);

ж – 2,01 мол. % ZrO_2 -0.99 мол. % La_2O_3 -97 мол. % Gd_2O_3 , BSE×2000 (B+C) світла – C, темна – B.

Параметри елементарних комірок $La_2Zr_2O_7$ (Py) змінюються від $a=1,0778$ нм для трифазного зразка (Py+A+F) складу 45 мол. % ZrO_2 -27.5 мол. % La_2O_3 -27.5 мол. % Gd_2O_3 до $a=1,0728$ нм для двофазного зразка (Py+F) складу 55 мол. % ZrO_2 -22.5 мол. % La_2O_3 -22.5 мол. % Gd_2O_3 та до $a=1,0702$ нм для граничного твердого розчину складу 60 мол. % ZrO_2 -20 мол. % La_2O_3 -20 мол. % Gd_2O_3 і до $a=1,0686$ нм для двофазного зразка (Py+F) складу 70 мол. % ZrO_2 -15 мол. % La_2O_3 -15 мол. % Gd_2O_3 , в також до $a=1,0730$ нм трифазного зразка складу 85 мол. % ZrO_2 -7.5 мол. % La_2O_3 -7.5 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя ZrO_2 - (50 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Gd_2O_3) (рис. 3). У зв'язку з тим, що за зазначеної температури дослідження спостерігають утворення неперервного ряду твердого розчину на основі фази зі структурою типу пірохлору, в кристалічній ґратці відбувається заміщення іонів La^{3+} на іони Gd^{3+} і навпаки. Із представлених вище результатів слідує, що зі збільшенням концентрації ZrO_2 спостерігають зменшення параметра елементарної комірки, тобто відбувається насичення кристалічної ґратки упорядкованої фази типу пірохлору іонами Gd^{3+} . Однак при досягненні ~ 70 мол. % ZrO_2 параметри елементарної комірки дещо збільшуються, що, напевно, характеризує заміщення іонів Gd^{3+} іонами La^{3+} , тобто насичення кристалічної ґратки іонами більшого розміру (табл., рис. 3, 5). Гранична розчинність La_2O_3 в кристалічній ґратці впорядкованої фази $Gd_2Zr_2O_7$ становить 20 мол. % вздовж променя La_2O_3 - (67 мол. % ZrO_2 -33 мол. % Gd_2O_3). Тоді як розчинність Gd_2O_3 в кристалічній ґратці впорядкованої фази $La_2Zr_2O_7$ становить 13 мол. % вздовж променя Gd_2O_3 - (67 мол. % ZrO_2 -33 мол. % La_2O_3). Характерну мікроструктуру для твердих розчинів

упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору представлено на рис. 6 ж.

В області з великим вмістом оксиду гадолінію утворюються тверді розчини на основі моноклінної (B) та кубічної (C) модифікацій Gd_2O_3 . Достатньо протяжне поле B- Gd_2O_3 твердих розчинів витягнуто вздовж системи $La_2O_3-Gd_2O_3$ і проходить відповідно до границь у обмежуючих системах $La_2O_3-Gd_2O_3$ (70-100 мол. % Gd_2O_3) і $ZrO_2-Gd_2O_3$ (99-100 мол. % Gd_2O_3). Збільшення області гомогенності внаслідок додавання третього компонента не спостерігають. Моноклінна (B) модифікація Gd_2O_3 присутня у двофазних (A+B), (B+F), (B+C) і трифазних (F+C+B), (F+B+A) областях. Зразок складу 2.01 мол. % ZrO_2 -0.99 мол. % La_2O_3 -97 мол. % Gd_2O_3 відповідає двофазній області (B+C), (рис. 6 ж). Основу складає сіра матриця B- Gd_2O_3 , по поверхні шліфа якої рівномірно розподілено темну фазу, що належить C- Gd_2O_3 .

Область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації C- Gd_2O_3 направлено в сторону збільшення кількості оксиду лантану. Такий напрямок області гомогенності C-фази свідчить про те, що переважає заміщення іонів Gd^{3+} на La^{3+} . Максимальна розчинність оксиду лантану в твердому розчині на основі C- Gd_2O_3 становить 6 мол. %.

В області, багатій на La_2O_3 , утворювалися тверді розчини на основі A- La_2O_3 , однак оксид лантану на повітрі гідратує і замість гексагональної фази La_2O_3 ми спостерігали утворення гідроксиду лантану. Тверді розчини A- La_2O_3 перебувають у рівновазі лише з твердими розчинами на основі B- Gd_2O_3 , $Ln_2Zr_2O_7$ (Py) та F- ZrO_2 та існують у двофазних (A+Py), (A+F), (A+B) та трифазних (A+B+Py), (F+Py+A) областях.

Таблиця 1

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за 1500 °С, 50 год (за даними РФА та електронної мікроскопії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)				
ZrO ₂	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃		<Py>	<M*>			
1	2	3	4	a	a	b	c	β
Переріз ZrO ₂ -(50 мол. % La ₂ O ₃ -50мол.% Gd ₂ O ₃)								
10	45	45	+<F> ($a = 0,5420$) +<A*>	-	-	-	-	-
20	40	40	+<F> ($a = 0,5421$) +<A*>	-	2,0625	0,4136	0,6788	118,57
25	37,5	37,5	+<F> ($a = 0,5419$) +<A*>	-	2,0615	0,4144	0,8787	118,83
30	35	35	+<F> ($a = 0,5422$) +<A*>	-	1,1489	0,3730	0,8847	103,66
35	32,5	32,5	<F> ($a = 0,5416$) +<A*>	-	-	-	-	-
40	30	30	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5423$)	-	-	-	-	-
45	27,5	27,5	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5416$)	1,0778	-	-	-	-
50	25	25	<A*>+Py+<F> ($a = 0,5426$)	1,0776	-	-	-	-
55	22,5	22,5	Py+<F> ($a = 0,5367$)	1,0728	-	-	-	-
60	20	20	Py	1,0702	-	-	-	-
65	17,5	17,5	Py	1,0671	-	-	-	-
70	15	15	Py+<F> ($a = 0,5190$)	1,0686	-	-	-	-
75	12,5	12,5	Py+<F> ($a = 0,5199$)	1,0705	-	-	-	-
80	10	10	Py+<F> ($a = 0,5179$)	1,0725	-	-	-	-
85	7.5	7,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5181$)	1,0730	-	-	-	-
90	5	5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5169$)	1,0729	0,5111	0,4659	0,6126	97,69
95	2,5	2,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0726	0,5147	0,5259	0,5245	98,93
96	2	2	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5173$)	1,0726	0,5138	0,5246	0,5241	98,93
97	1,5	1,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0715	0,5081	0,5099	0,5557	95,44
98	1	1	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5362$)	1,0724	0,5132	0,5255	0,5242	99,00
99	0,5	0,5	Py+<M**> +<F>	1,0743	0,5132	0,5224	0,5236	95,64
100	0	0	<M**>	-	0,5144	0,5578	0,5229	99,36
Переріз ZrO ₂ -(70 мол. % La ₂ O ₃ -30мол.% Gd ₂ O ₃)								
45	38,5	16,5	<A*> ($a = 0,6506$; $c = 0,3649$) +Py+<F> ($a = 0,5398$)	1,0794	-	-	-	-
96	2	2	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5173$)	1,0726	0,5138	0,5246	0,5241	98,93
97	1,5	1,5	Py+<M**> +<F> ($a = 0,5176$)	1,0715	0,5081	0,5099	0,5557	95,44

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
98	1	1	$Py + \langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0724	0,5132	0,5255	0,5242	99,00
99	0,5	0,5	$Py + \langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$	1,0743	0,5132	0,5224	0,5236	95,64
100	0	0	$\langle M^{**} \rangle$	–	0,5144	0,5578	0,5229	99,36
Переріз ZrO_2 –(70 мол. % La_2O_3 –30 мол. % Gd_2O_3)								
45	38,5	16,5	$\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6506$; $c = 0,3649$) $+ Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5398$)	1,0794	–	–	–	–
50	35	15	$\langle A^* \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5397$)	1,0792	–	–	–	–
60	28	12	Py	1,0748	–	–	–	–
65	24,5	10,5	Py	1,0711	–	–	–	–
70	21	9	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5356$)	1,0712	–	–	–	–
75	17,5	7,5	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0724	–	–	–	–
80	14	6	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5358$)	1,0716	0,5150	0,5592	0,5161	109,59
85	10,5	4,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5374$)	1,0725	0,5086	0,5198	0,5254	98,05
90	7	3	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5377$)	1,0724	0,5160	0,5196	0,5241	98,85
95	3,5	1,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5362$)	1,0725	0,5080	0,4788	0,5217	93,74
Переріз ZrO_2 –(30 мол. % La_2O_3 –70 мол. % Gd_2O_3)								
10	27	63	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5398$) + $\langle B \rangle + \langle A^* \rangle$	–	2,0418	0,4111	0,8706	118,60
15	25,5	59,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5386$) + $\langle B \rangle + \langle A^* \rangle$	–	2,0446	0,4103	0,8691	118,44
20	24	56	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5385$)	–	2,0446	0,4103	0,8692	118,44
30	21	49	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5384$)	–	1,3163	0,3657	0,8889	94,51
35	19,5	45,5	$\langle B \rangle + \langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5383$)	–	1,6248	0,3755	0,8344	105,22
40	18	42	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5359$)	–	–	–	–	–
45	16,5	38,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5370$)	–	–	–	–	–
45	16,5	38,5	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5370$)	–	–	–	–	–
50	15	35	$Py + \langle F \rangle$	1,0759	–	–	–	–
55	13,5	31,5	Py	1,0675	–	–	–	–
60	12	28	Py	1,0671	–	–	–	–
65	10,5	24,5	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5197$)	1,0625	–	–	–	–
70	9	21	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5200$)	1,0637	–	–	–	–
80	6	14	$Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5203$)	1,0679	–	–	–	–
85	4,5	10,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5185$)	1,0696	–	–	–	–
90	3	7	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5173$)	1,0696	0,5128	0,5287	0,5238	98,64
95	1,5	3,5	$\langle M^{**} \rangle + Py + \langle F \rangle$ ($a = 0,5185$)	1,0697	0,5036	0,5242	0,5262	96,04
Переріз Gd_2O_3 –(67 мол. % ZrO_2 –33 мол. % La_2O_3)								
67	33	0	Py	1,0788	–	–	–	–
63,65	31,35	5	Py	1,0739	–	–	–	–

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
50	35	15	Py	1,0767	-	-	-	-
33,5	16,5	50	+<C>+<F> (a = 0,5367)	-	-	-	-	-
30,15	14,85	55	+<C>+<F> (a = 0,5347)	-	-	-	-	-
26,8	13,2	60	+<C>+<F> (a = 0,5359)	-	-	-	-	-
20,1	9,9	70	+<C>+<F> (a = 0,5347)	-	-	-	-	-
16,75	8,25	75	+<C>+<F> (a = 0,5383)	-	-	-	-	-
13,4	6,6	80	+<C>	-	-	-	-	-
10,5	4,95	85	+<C>	-	-	-	-	-
3,35	1,65	95	+<C>	-	-	-	-	-
2,68	1,32	96	+<C>	-	-	-	-	-
2,01	0,99	97	+<C>	-	-	-	-	-
0,67	0,33	99		-	-	-	-	-
Переріз La ₂ O ₃ -(67 мол. % ZrO ₂ -33мол.% Gd ₂ O ₃)								
67	0	33	Py	1,0529	-	-	-	-
63,65	5	31,35	Py	1,0573	-	-	-	-
60,3	10	29,7	Py	1,0630	-	-	-	-
56,95	15	28,05	Py	1,0699	-	-	-	-
53,6	20	26,4	Py+<F>	1,0736	-	-	-	-
50,25	25	24,74	Py +<F>(a = 0,5382) +<A*>	1,0747	-	-	-	-
46,9	30	23,1	Py +<F>(a = 0,5382) +<A*>	1,0756	-	-	-	-
43,55	35	21,45	Py +<F>(a = 0,5393) +<A*>	1,0753	-	-	-	-
40,2	40	19,8	Py +<F>(a = 0,5390) +<A*> (a = 0,6477; c = 0,3725)	1,0752	-	-	-	-
30,15	55	14,85	Py+<A*> (a = 0,6487; c = 0,3787)	1,0748	-	-	-	-
26,8	60	13,2	Py+<A*> (a = 0,6483; c = 0,3776)	1,0755	-	-	-	-
23,45	65	11,55	Py+<A*>(a = 0,6492; c = 0,3815)	1,0765	-	-	-	-
20,1	70	9,9	Py+<A*> (a = 0,6493; c = 0,3818)	1,07783	-	-	-	-
16,75	75	8,25	Py+<A*> (a = 0,6500; c = 0,3821)	1,0785	-	-	-	-
13,4	80	6,6	Py+<A*> (a = 0,6508; c = 0,3835)	1,0792	-	-	-	-
10,05	85	4,95	Py+<A*> (a = 0,6510; c = 0,3840)	1,0785	-	-	-	-

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
6,7	90	3,3	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6508$; $c = 0,3847$)	1,0792	–	–	–	–
3,35	95	1,65	$\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6513$; $c = 0,3847$)	–	–	–	–	–
Ізоконцентрація 15 мол. % ZrO_2								
15	80	5	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6511$; $c = 0,3839$)	1,0804	–	–	–	–
15	70	15	$Pu+\langle A^* \rangle$ ($a = 0,6487$; $c = 0,3800$)	1,0796	–	–	–	–
15	55	30	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5393$)	–	–	–	–	–
15	40	45	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5410$)	–	–	–	–	–
15	35	50	$\langle B \rangle + \langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5400$)	–	–	–	–	–
15	20	65	$\langle B \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5357$)	–	–	–	–	–
15	5	80	$\langle C \rangle$	1,0615	–	–	–	–
Ізоконцентрація 45 мол. % ZrO_2								
45	50	5	$Pu+\langle A^* \rangle$	1,0786	–	–	–	–
45	45	10	$Pu+\langle A^* \rangle$	1,0796	–	–	–	–
45	30	25	$Pu+\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$	1,0784	–	–	–	–
45	25	30	$Pu+\langle A^* \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5404$)	1,0784	–	–	–	–
45	10	45	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$)	–	–	–	–	–
45	5	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5335$)	–	–	–	–	–
45	10	45	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$)	–	–	–	–	–
45	5	55	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5335$)	–	–	–	–	–
Ізоконцентрація 45 мол. % ZrO_2								
80	1	19	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5198$)	–	–	–	–	–
80	2	18	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5190$)	–	–	–	–	–
80	3	17	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5188$)	–	–	–	–	–
80	4	16	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5206$)	–	–	–	–	–
80	10	10	$\langle F \rangle$ ($a = 0,5353$) + Pu	–	–	–	–	–
80	15	5	$\langle M^{**} \rangle + \langle F \rangle$ ($a = 0,5368$) + Pu	–	–	–	–	–

*) За заданих умов охолодження ($T=1500$ °C, 50 год, у повітрі) гексагональна А-модифікація La_2O_3 не зберігається; замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації $La(OH)_3$;

***) За заданих умов охолодження ($T=1500$ °C, 50 год, у повітрі) тетрагональна модифікація $T-ZrO_2$ не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної модифікації $M-ZrO_2$

Позначення фаз: $\langle B \rangle$ – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Gd_2O_3 ; $\langle C \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації Gd_2O_3 ; $\langle F \rangle$ – тверді розчини на основі кубічної модифікації зі структурою типу флюориту ZrO_2 ; $\langle A \rangle$ – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; Pu – упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору $Ln_2Zr_2O_7$.

ВИСНОВКИ. За допомогою методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в потрійній системі $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за $1500\text{ }^\circ\text{C}$. Отримані дані рентгенофазового та мікроструктурного аналізів узгоджено між собою. Встановлено, що ізотермічний переріз діаграми стану потрійної системи $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ за $1500\text{ }^\circ\text{C}$ характерний присутністю областей твердих розчинів: на основі C- Gd_2O_3 , B- Gd_2O_3 , A- La_2O_3 , T- ZrO_2 , F- ZrO_2 , а також упорядкованої фази $Ln_2Zr_2O_7$ (Py). Для визначення положення границь фазових полів поряд із даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених фаз. Із використанням попередніх досліджень [33] встановлено, що з пониженням температури від $1600\text{ }^\circ\text{C}$ до $1500\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігають зміни в будові ізотермічних перетинів за зазначених температур. На відміну від наведених результатів за $1600\text{ }^\circ\text{C}$ [33] не спостерігають утворення неперервного рядка твердих розчинів на основі упорядкованої фази типу пірохлору і водночас суттєво збільшується розчинність Gd_2O_3 у кристалічній ґратці $La_2Zr_2O_7$ та становить 33 мол.%. Крім цього за температури $1600\text{ }^\circ\text{C}$ спостерігають утворення однієї області гомогенності на основі F-модифікації ZrO_2 , яку витягнуто вздовж обмежуючої подвійної системи $ZrO_2-Gd_2O_3$. Водночас значної зміни в протяжності областей гомогенності твердих розчинів на основі гексагональної A-модифікації La_2O_3 та моноклінної B-модифікації Gd_2O_3 за зниження температури не спостерігають.

Надані результати можна використати для вибору оптимальних складів та розроб-

лення нових функціональних матеріалів із покращеними характеристиками.



Роботу виконано за бюджетною тематикою III-12-20 «Фазові рівноваги в системах на основі оксидів РЗЕ та розроблення багатфункціональних керамічних матеріалів на їхній основі».

ISOTHERMAL SECTION STRUCTURE THE $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ SYSTEM AT $1500\text{ }^\circ\text{C}$

O. A. Kornienko*, O. I. Bykov, A. V. Sameliuk, E. R. Andrievskaya

I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

**e-mail: Kornienkooksana@ukr.net*

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, scanning electron microscopy analyses) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ system at $1500\text{ }^\circ\text{C}$. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on hexagonal (A) modification of La_2O_3 and cubic with fluorite-type structure (F) and tetragonal (T) modification ZrO_2 , cubic (C) and monoclinic (M) modification Gd_2O_3 and ordered intermediate phase with pyrochlore-type structure lanthanum zirconate $La_2Zr_2O_7$ (Py). No new phases were found. The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions for the systems were determined.

In the zirconia-rich corner, the solid solutions based on tetragonal modification of ZrO_2 are formed. The phase field T- ZrO_2 is narrow and elongated (0–18 mol% CeO_2) along the

ZrO_2-CeO_2 side of the binary system. The solubility of La_2O_3 in the T- ZrO_2 is low and amounts to ~ 0.5 mol%, as evidenced by XRD analysis results. It is worth noting that the solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- ZrO_2 under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- ZrO_2 .

The homogeneity field of solid solution based on A- La_2O_3 extends to 31 mol% Gd_2O_3 and 12 mol% ZrO_2 in the corresponding binary systems and locates near the composition 6,7 mol % ZrO_2-90 mol% $La_2O_3-3.3$ mol% Gd_2O_3 on the section $La_2O_3-(67$ mol % ZrO_2-33 mol % $Gd_2O_3)$. It should be noted that the samples with a higher lanthanum oxide content after annealing and cooling rapidly absorb water in humid air and become hydrated. Hence, according to XRD, the hexagonal A- $La(OH)_3$ modification forms instead of the hexagonal A- La_2O_3 phase. The lattice parameters for A- $La(OH)_3$ phase vary from $a = 0.6513$ nm, $c = 0.3847$ nm the sample containing 3.35 mol % ZrO_2-95 mol % $La_2O_3-1.65$ mol % Gd_2O_3 to $a = 0.6508$ nm, $c = 0.3847$ nm in the two-phase sample (Py+A) containing 6.7 mol % ZrO_2-90 mol % $La_2O_3-3.3$ mol % Gd_2O_3 and to $a = 0.6477$ nm, $c = 0.3725$ nm in the three-phase sample (Py+F+A) containing 40.2 mol % ZrO_2-40 mol % $La_2O_3-19.8$ mol % Gd_2O_3 .

The isothermal section of the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ system at 1500°C contains four three-phase regions (F+Py+A, F+B+A, F+C+B, T+F+Py) and ten two-phase regions (Py+A, A+F, A+B, F+B, B+C, C+F, F+Py, Py+T, T+F, Py+F).

Keywords: Phase equilibrium, Lattice parameter, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. Vorozhtcov V.A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate, // J. Alloys Compd. – 2018. – Vol. 735 – pp. 2348–2355.
2. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J. K. Seongwon Preparation of Suspension in $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$ System via Planetary Mill and Characteristics of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Coatings Fabricated via Suspension Plasma Spray // J. of Kor. Powd. Metall. Instit. – 2013. – 20. – P. 453–459.
3. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J., Seongwon K. Phase Evolution and Thermal Conductivities of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Oxides for Thermal Barrier Coatings // J. of Kor. Pow. Metall. Instit. – 2012. – 19. – P. 429–434.
4. Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., J. Byung-Koog, Seongwon K. Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum / Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray // J. of the Kor. Inst. of Surf. Engin. – 2014. – 47. – P. 316–322.
5. Andrievskaya E. R., Gerasimiyuk G. I., Kornienko O. A., Samelyuk A. V., Lopato L. M., Red'ko V. P. Phase equilibria in the system $HfO_2-ZrO_2-CeO_2$ at 1500 °C // Powd. Metall. and Met. Ceram. – 2006. – 45. – P. 448–456.
6. Korniienko O.A., Bykov, A.I. Andrievskaya E.R. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Sm_2O_3$ System at 1100°C // Powder Metall

- Met Ceram. 2020 – **59**. – P. 224–231.
7. *Yoshimura M., Xiao-Zheng R.* Various solid solutions in the systems $Y_2O_3-R_2O_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // *J. of Mater. Sci. Lett.* – 1997. – **16**. – P. 1961–1963.
 8. *Zinkevich M.* Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Progress Mater. Sci.* – 2007. – **52**. – P. 597–647.
 9. *Глушкова В. Б.* Полиморфизм окислов редкоземельных элементов. – Л.: Наука, 1967. – 134 с.
 10. *Andrievskaya E. R.* Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. of the European Ceram. Soc.* – 2008. – **28**, No. 12. – P. 2363–2388.
 11. *Traverse J. P.* Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares: These. – Grenoble, 1971. – 150 с.
 12. *Лопато Л. М., Шевченко А. В., Куцевский А. К., Тресвятский С. Г.* Полиморфные превращения окислов РЗЭ при высоких температурах // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* – 1974. – **10**, № 8. – С. 1481–1484.
 13. *Shevchenko A. V, Lopato L. M.* TA method application to the highest refractory oxide systems investigation // *Thermochim Acta.* – 1985. – **93**. – P. 537–540.
 14. *Ahrens L. H.* Use of ionization potentials I ionic radii of the elements // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1952. – No. 2. – P. 155–158.
 15. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, // *Acta Cryst. B.* – 1969. – **25**. – P. 925–946.
 16. *Bharathy M., Fox A. H., Mugavero S. J.* Crystal growth of inter-lanthanide $LaLn'O_3$ ($Ln' = Y, Ho-Lu$) perovskites from hydroxide fluxes // *Solid State Sci.* – 2009. – **11**. – P. 651–654.
 17. *Торопов С. А.* Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов. – Л.: Наука, 1987.
 18. *Zhang Y.* Thermodynamic Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxide// Supervisor: Prof In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, Montreal. – 2016.
 19. *Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M.* Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400\text{ }^\circ\text{C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // *J. Solid State Chem.* – 1976. – **17**, No. 1–2. – P. 171–182.
 20. *Hory'n R., Bukowska E., Sikora A.* Phase relations in $La_2O_3-Gd_2O_3-CuO$ system at $950\text{ }^\circ\text{C}$ // *J. of All. and Comp.* – 2006. – **416** – p. 209–213.
 21. *Schneider S. J., Roth R. S.* Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // *Journal of research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry.* – 1960. – **4** – P. 317–332.
 22. *Андрієвська О. Р., Корнієнко О. А., Биков О. І.* Взаємодія оксидів лантану та гадолінію при температурі $1100\text{ }^\circ\text{C}$ // *Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины.* – 2017. – **26**. – С. 23–30.
 23. *Rouanet A.* Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* – 1971. – **8**, № 2. – P. 161–180.

24. Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the $ZrO_2-GdO_{1.5}$ system // In Calphad XXXIII Program and Abstracts. – 2004. – P. 88.
25. Grover V., Tyagi A. K. Phase relations studies in the $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$ system // Solid State Chemistry. – 2004. – 177. – P. 4197–4204.
26. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // Pure Appl. Chem. – 2007. – 79, №. 10. – P. 1731–1753.
27. Negro A., Amato I. An investigation of the zirconia-gadolinia system // Journal of The Less-Common Metals – 1972 – 2, №1. – P. 81–88.
28. Van Dijk T., De Vries K. J., Burggaf F.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($Ln = Gd, Nd$) Solid Solutions // Phys. Stat. Sol. – 1980. – 58 (a). – P. 115–125.
29. Feighery A., Zheng J. Phase Relations at 1500°C in the Ternary System $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ / Feighery A. J., J. T. S. Irvine, C. // J. of Sol. Stat. Chem. – 2001 – 160. – P. 302–306.
30. Андриевская Е. Р., Корниенко О. А. Взаимодействие оксида гадолиния с оксидом циркония при температуре 1500 °C // Сборник научных трудов ОАО УкрНИИ огнеупоров им. А. С. Бережного, Харьков. – 2009. – 109. – С. 117–125.
31. Андриевская Е. Р., Лопато Л. М. Аппроксимация поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ приведенными полиномами // Порошковая металлургия. – 2000. – 9/10. – С. 28–33.
32. Bastide B., Odier P., Coutures J.P Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – 71, № 6. – P. 449–453.
33. Andrievskaya E., Kornienko O., Bykov A. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ System at 1600°C // Powder Metall Met Ceram. – 2020 <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>

REFERENCES

- Vorozhtcov V.A., Stolyarova V. L., Lopatin S. I., Simonenko E. P., Simonenko N. P., Sakharov K. A., Sevastyanov V. G., Kuznetsov N. T. Vaporization and thermodynamic properties of lanthanum hafnate // *J. Alloys Compd.* 2018, **735**: 2348.
- Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J. K. Seongwon Preparation of Suspension in $La_2O_3-Gd_2O_3-ZrO_2$ System via Planetary Mill and Characteristics of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Coatings Fabricated via Suspension Plasma Spray // *J. of Kor. Powd. Metall. Instit.* 2013, **20**: 453
- Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., Byung-Koog J., Seongwon K. Phase Evolution and Thermal Conductivities of $(La_{1-x}Gd_x)_2Zr_2O_7$ Oxides for Thermal Barrier Coatings // *J. of Kor. Pow. Metall. Instit.* 2012, **19**: 429.
- Chang-Sup K., Sung-Min L., Yoon-Suk O., Hyung-Tae K., J. Byung-Koog, Seongwon K. Structure and Thermal Conductivity of Thermal Barrier Coatings in Lanthanum/Gadolinium Zirconate System Fabricated via Suspension Plasma Spray // *J. of the Kor. Inst. of Surf. Engin.* 2014, **47**: 316.

5. Andrievskaya E. R., Gerasimiyuk G. I., Kornienko O. A., Samelyuk A. V., Lopato L. M., Red'ko V. P. Phase equilibria in the system $\text{HfO}_2\text{-ZrO}_2\text{-CeO}_2$ at 1500 °C // *Powd. Metall. and Met. Ceram.* 2006, **45**: 448.
6. Kornienko O.A., Bykov, A.I. Andrievskaya E.R. Phase Equilibria in the $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ System at 1100°C // *Powder Metall Met Ceram.* 2020, **59**: 224.
7. Yoshimura M., Xiao-Zheng R. Various solid solutions in the systems $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-R}_2\text{O}_3$ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature // *J. of Mater. Sci. Lett.* 1997, **16**: 1961.
8. Zinkevich M. Thermodynamics of rare earth sesquioxides // *Progress Mater. Sci.* 2007, **52**: 597.
9. Glushkova V. B. Polymorphism of rare-earth oxides, L. Nauka, 1967, 134.
10. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides // *J. of the European Ceram. Soc.* 2008, **28**: 2363.
11. Traverse J. P. Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares: These. Grenoble, 1971, 150.
12. Lopato L. M., Shevchenko A. V., Kuschevskiy A. K., Tresvyatskiy S. G. Polimorfnyie prevrascheniya okislov RZE pri vyisokih temperaturah // *Izv. AN SSSR. Neorgan. Material.* 1974, **10**, № 8: 1481.
13. Shevchenko A. V, Lopato L. M. TA method application to the highest refractory oxide systems investigation // *Thermochim Acta.* 1985, **93**: 537.
14. Ahrens L. H. Use of ionization potentials I ionic radii of the elements // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1952, **2**: 155.
15. Shannon R. D., Prewitt C. T. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, // *Acta Cryst. B.* 1969. **25**: 925.
16. Bharathy M., Fox A. H., Mugavero S. J. Crystal growth of inter-lanthanide $\text{LaLn}'\text{O}_3$ ($\text{Ln}' = \text{Y, Ho-Lu}$) perovskites from hydroxide fluxes // *Solid State Sci.* 2009, **11**: 651.
17. Toropov S. A. Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems. chapter 3, L, Nauka, 1987.
18. Zhang Y. Thermodynamic Thermodynamic Properties of Rare Earth Sesquioxide // *Supervisor: Prof In-ho Jung McGill University, Montreal, QC, Canada, Montreal, 2016.*
19. Coutures J., Rouanet A., Verges R., Foex M. Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxides de lanthanides. I. Diagrammes de phases ($1400\text{ °C} < T < T_{\text{Liquide}}$) // *J. Solid State Chem.* 1976, **17**: 171.
20. Hory'n R., Bukowska E., Sikora A. Phase relations in $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$ system at 950 °C // *J. of All. and Comp.* 2006, **416**: 209.
21. Schneider S. J., Roth R. S. Phase Equilibria in Systems Involving the Rare-Earth Oxides. Part II. Solid State Reactions in Trivalent Rare-Earth Oxide Systems // *J. of research of the Nat. Bureau of Standards-A. Phys. and Chem.* 1960, **4**: 317.
22. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Bykov O.I. VzaEmodIya oksidIv lantanu ta gadolInIyu pri temperaturI 1100 °C // *Sovremennyye problemy fizicheskogo materialovedeniya, IPM NAN Ukrain.* 2017, **26**: 23.
23. Rouanet A. Contribution a l'etude des systemes zirconia – oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* 1971, **8**, № 2: 161.

24. Wang Ch., Zinkevich M., Fabrichnaya O., Aldinger F. Experimental investigation and thermodynamic modeling in the $ZrO_2-GdO_{1.5}$ system // *In Calphad XXXIII Program and Abstracts*. 2004: 88.
25. Grover V., Tyagi A. K. Phase relations studies in the $CeO_2-Gd_2O_3-ZrO_2$ system // *Sol. State Chem*. 2004, **177**: 4197.
26. Wang Ch., Zinkevich M., Aldinger F. Phase diagrams and thermodynamics of rare-earth-doped zirconia ceramics // *Pure Appl. Chem*. 2007, **79**. №. 10: 1731.
27. Negro A. Amato I. An investigation of the zirconia-gadolinia system // *J. of The Less-Common Met*. 1972, **2**. №1: 81.
28. Van Dijk T., De Vries K. J., Burggaf F.J. Electrical conductivity of fluorite and pyrochlore $Ln_xZr_{1-x}O_{2-x/2}$ ($Ln = Gd, Nd$) Solid Solutions // *Phys. Stat. Sol.* – 1980, **58 (a)**: 115.
29. Feighery A., Zheng J. Phase Relations at 1500°C in the Ternary System $ZrO_2-Gd_2O_3-TiO_2$ / Feighery A. J., J. T. S. Irvine, C. // *J. of Sol. Stat. Chem*. 2001, **160**: 302.
30. Andrievskaya E. R., Kornienko O. A. Vza-imodeystvie oksida gadoliniya s oksidom tsirkoniya pri temperature 1500 °C // *Sbornik nauchnyih trudov OAO UkrNII ogneuporov imeni A.S. Berezhnogo Har-kov*, 2009, **109**: 117.
31. Andrievskaya E. R., Lopato L. M. Approk-simatsiya poverhnosti likvidusa diagram-myi sostoyaniya sistemyi $ZrO_2-Y_2O_3-La_2O_3$ privedennyimi polinomami // *Poroshkovaya metallurgiya*. 2000, **9/10**: 28.
32. Bastide B., Odier P., Coutures J.P Phase equilibrium and martensitic transformation in lanthana – doped zirconia // *J. Am. Ceram. Soc*. 1988, **71**. № 6: 449.
33. Andrievskaya E., Kornienko O., Bykov A. Phase Equilibria in the $ZrO_2-La_2O_3-Gd_2O_3$ System at 1600 °C // *Powder Metall Met Ceram*. 2020 <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>

Стаття надійшла 28.05.2020.