

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1600 °С*Корнієнко О. А.¹, Андрієвська О. Р.^{1,2}, Биков О. І.¹, Спасьонова Л. М.^{1,2}*¹Інститут проблем матеріалознавства імені І. М. Францевича НАН України²Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
Kornienkooksana@ukr.net

Одним із основних пріоритетних галузевих орієнтирів розвитку сучасного матеріалознавства є розробка нових керамічних матеріалів зі спеціальними властивостями, що працюватимуть за умов високих температур. Оксиди цирконію та лантановидів володіють корисними функціональними показниками — для них характерна висока температура плавлення та ряд унікальних фізико-механічних, теплофізичних та інших властивостей. Керамічні матеріали на основі системи $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ є надзвичайно цікавими та перспективними для виробництва вогнетривів та вузлових компонентів техніки високих температур, зокрема – термобар'єрних покриттів. Задля ефективного та оптимального застосування даних матеріалів, а також для удосконалення процесу їх виробництва, існує потреба в дослідженні діаграм стану багатокомпонентних систем.

В даній роботі вперше за допомогою методів РФА та петрографії досліджено фазові рівноваги та фізико-хімічні властивості фаз, утворених в потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при температурі 1600 °С (10 год.) на повітрі у всьому інтервалі концентрацій. В якості вихідних речовин використовували азотнокислу сіль цирконію $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, La_2O_3 , Gd_2O_3 з вмістом основного компоненту 99.99 % та азотну кислоту марки «ЧДА». Зразки готували з концентраційним кроком 1–5 мол. % з розчинів азотнокислих солей з послідовним випарюванням, сушкою та прожарюванням при 1200 °С протягом 2 год.

У потрійній системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С нові фази не виявлені. При 1600 °С у системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) із структурою типу флюориту і тетрагональної (Т) модифікацій ZrO_2 моноклінної (В) і кубічної (С) модифікацій Gd_2O_3 , гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , а також упорядкованої фази типу пірохлору $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py).

Твердий розчин на основі кубічної модифікації із структурою типу флюориту займає досить значну площу ізотермічного перерізу. Область гомогенності на основі F- ZrO_2 направлена в сторону існування упорядкованої фази типу пірохлору $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py) це пов'язано з тим, що в граничній подвійній системі $\text{ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ фаза типу пірохлору зазнає перехід порядок/безлад при відносно високій температурі ~ 1550 °С. Цирконат гадолінію ($\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) існує як розупорядкована фаза типу флюориту при високих температурах, в той час як при низьких температурах він набуває структуру типу пірохлору в якій кисневі вакансії та катіони упорядковані. Параметри елементарних комірок F- ZrO_2 змінюються від $a = 0.5191$ нм для двофазного зразка (F+Py), що містить 70 мол. % ZrO_2 – 21 мол. % La_2O_3 – 9 мол. % Gd_2O_3 до $a = 0.5182$ нм для трифазного зразка (F+Py+M), що містить 80 мол. % ZrO_2 – 14 мол. % La_2O_3 – 6 мол. % Gd_2O_3 вздовж променя ZrO_2 – (70 мол. % La_2O_3 – 30 мол. % Gd_2O_3).

Встановлено, що в системі $\text{ZrO}_2\text{--La}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$ при 1600 °С в рівновазі знаходяться переважно фази кубічної симетрії: F – Fm3m, Py – Fd3m, С – Ia3. Подібна структура кристалічних ґраток і значна протяжність вказаних фаз обумовлює переважний характер твердих розчинів на основі фаз типу флюориту (F), пірохлору (Py) і кубічної модифікації (С) оксидів рідкісноземельних елементів та їх двофазних сумішей в потрійній системі. Найбільшу площу ізотермічного перерізу займає область гомогенності фази типу флюориту.