

УДК 541.123.3

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $ZrO_2-Dy_2O_3$
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 1100, 1500 °С****О.А. Корниенко*, Е.Р. Андриевская*,†, Ж.Д. Богатырева‡, С.Ф. Коричев***

Исследованы фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. С помощью рентгенофазового анализа и петрографии установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек образующихся фаз.

Ключевые слова: фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; параметры элементарных ячеек; функциональная керамика.

Введение

Материалы на основе диоксида циркония стабилизированного оксидами РЗЭ имеют широкий спектр применения: конструкционная керамика, кислородные датчики, электрокерамика, теплозащитные покрытия и т.д. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием физических и механических свойств, что позволяет успешно использовать его для производства изделий конструкционного и функционального назначения [1-7].

Фазовые равновесия в двойной системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ исследованы в интервале температур от 1150 до 2700 °С [8-13]. Ликвидус системы характеризуется наличием одной эвтектической точки ($L \rightleftharpoons F-ZrO_2 + H-Dy_2O_3$) с координатами 2270 °С, 21 мол. % ZrO_2 -79 мол. % Dy_2O_3 [9]. В работе [8] установлено, что в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ образуются твердые растворы на основе моноклинных ($M-ZrO_2$, $B-Dy_2O_3$) и кубических ($F-ZrO_2$, $C-Dy_2O_3$) модификаций исходных компонентов, а также упорядоченные фазы типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} , которые кристаллизуются в гексагональной структуре, в интервале температур 1150-2000 °С. Протяженность области гомогенности твердых растворов $M-ZrO_2$ в интервале температур 1150-2000 °С не изменяется (0-2 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы типа флюорита $F-ZrO_2$ существуют в концентрационном интервале 9-45, 9-55, 8-55 и 4-57 мол. % Dy_2O_3 при температурах 1150, 1450, 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. Ниже температуры 1765 °С в указанной системе образуются упорядоченные фазы гексагональной структуры типа $M_7O_{11.5}$ (55 мол. % Dy_2O_3) и M_7O_{11} (70-95 мол. % Dy_2O_3). Твердые растворы на основе кубической модификации $C-Dy_2O_3$ обнаружены в области составов 95-100 мол. % Dy_2O_3 при 1150, 1450 °С и 70-100 мол. % Dy_2O_3 , 85-95 мол. % Dy_2O_3 при 1765 и ~ 2000 °С, соответственно. В области богатой Dy_2O_3 , при температуре ~ 2000°С, обнаружены твердые растворы на основе $B-Dy_2O_3$ и $C-Dy_2O_3$. Наличие двухфазной области ($B + C$) не установлено [8]. В исследованиях, представленных в [9, 10] наличие упорядоченных фаз типа $M_7O_{11.5}$ и M_7O_{11} не подтверждено. В работах [12, 13] фазовые соотношения в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ исследованы при температуре 1400 °С, однако данные о протяженности фазовых полей противоречивы. Согласно данным [12] в области температур 1400-700 °С установлено наличие следующих фаз: $M-ZrO_2$ в интервале концентраций от 0 до 7 мол. % $DyO_{1.5}$, $M + F$ - от 7 до 10 мол. % $DyO_{1.5}$, $F-ZrO_2$ - от 10 до 75 мол. % $DyO_{1.5}$, $F + C$ - от 75 до 80 мол. % $DyO_{1.5}$ и $C-Dy_2O_3$ - от 80 до 100 мол. % $DyO_{1.5}$. Однако эти результаты не согласуются с данными приведенными в [13], согласно которым при 1400 °С: однофазная область ($M-ZrO_2$) существует в интервале концентраций 0-2.5 мол. % $DyO_{1.5}$, двухфазная область ($M + F$) - 2.5-15 мол. % $DyO_{1.5}$, область гомогенности твердых растворов типа флюорита ($F-ZrO_2$) - 15-35 мол. % $DyO_{1.5}$, гетерогенная область ($F + C$) - 35-90 мол. % $DyO_{1.5}$ и однофазная область ($C-Dy_2O_3$) - 90-100 мол. % $DyO_{1.5}$.

* *Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

† *Национальный технический университет Украины "Киевский политехнический институт"*

‡ *Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев*

© Корниенко О. А., Андриевская Е. Р., Богатырева Ж. Д., Коричев С. Ф., 2016

Из анализа литературных данных следует, что фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ не достаточно изучены и требуют дополнительных исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие оксидов циркония и диспрозия при температурах 1100, 1500 °С.

Экспериментальная часть

В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Dy_2O_3 с содержанием основного компонента не менее 99.99%. Образцы готовили с концентрационным шагом 1–5 мол. % из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Для исследования фазовых равновесий в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1500 °С термообработку образцов проводили в две стадии: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (2162 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) при 1500 °С (152 ч) на воздухе. В области низких температур (1100 °С) фазовые равновесия, включающие процессы распада и упорядочения, устанавливаются крайне медленно из-за малой скорости диффузионных процессов в катионной подрешетке, что обуславливает необходимость продолжительного обжига [15]. Для изучения взаимодействия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С термообработку образцов проводили в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) на протяжении 12604 часов, на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3.5 град/мин. Обжиг был непрерывным. Через определенные промежутки времени проверяли полноту синтеза. Затем образцы перетирали, прессовали и подвергали последующей термообработке. После обжига в течение 152 ч (1500 °С) и 12604 ч (1100 °С) изменения фазового состава в системе не наблюдали. Скорость охлаждения 100 °С/мин при выключении печи позволяла предотвратить фазовые переходы. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализа.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_{α} -излучение). Скорость сканирования составляла 1–4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15-80^\circ$. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999). Параметры элементарных ячеек твердых растворов рассчитывали методом наименьших квадратов с использованием программы LATTIC. Соотношение Zr/Dy в образцах контролировали с помощью рентген-флуоресцентного анализатора Primini Rigaku.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных параметров элементарной ячейки полученных с помощью рентгенофазового анализа:

$$\text{Кубическая сингония: } V_{ek} = a^3 \quad (1)$$

$$\text{Моноклиная сингония: } V_{ek} = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \beta \quad (2)$$

Определение процентного содержания кубической фазы ZrO_2 в гетерогенной области проводили с помощью формулы [14]:

$$[\% ZrO_2 (куб.)] = (I^{111}_k / (I^{111}_k + I^{11-1}_m)) \cdot 100 \quad (3)$$

где I^{111}_k – интегральная интенсивность пика кубической фазы ($hkl (111)$);

I^{11-1}_m – интегральная интенсивность пика моноклиной фазы ($hkl (11-1)$).

Границы растворимости уточняли методом поляризационной микроскопии в случае малого содержания второй фазы, не обнаруживаемой методом РФА. Петрографические исследования проведены в проходящем поляризованном свете на обожженных образцах. Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей.

Результаты исследований

В результате проведенных исследований изучены фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Dy_2O_3$ во всем интервале концентраций при температурах 1100, 1500 °С (рис. 1). Исходный химический и фазовый состав обожженных при 1500 и 1100 °С образцов, параметры эле-

ментарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданных температурах, приведены в таблицах 1 и 2, соответственно.

В системе ZrO_2 — Dy_2O_3 обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной модификации $T-ZrO_2$, кубических модификаций $F-ZrO_2$ и $C-Dy_2O_3$, которые разделены двухфазными полями ($T + F$) и ($C + F$), соответственно.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости параметров элементарной ячейки образующихся фаз при температурах 1100 и 1500 °С (рис. 2).

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , однако при заданных условиях тетрагональная модификация $T-ZrO_2$ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной модификации $M-ZrO_2$. Растворимость Dy_2O_3 в $T-ZrO_2$ невелика и составляет ~ 0,5 мол. %. Дифрактограммы образцов, характеризующие фазовые области твердых растворов в системе ZrO_2 — Dy_2O_3 при 1100 °С представлены на рис. 3.

В соответствии с данными РФА по изменению концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе фазы типа флюорита определены границы двухфазной области ($T + F$), которая простирается от 0.5 до 10 мол. % Dy_2O_3 в исследуемом интервале температур (табл. 1 и 2). Образцы, содержащие 99.5 мол. % ZrO_2 -0.5 мол. % Dy_2O_3 и 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Dy_2O_3 определяют границы двухфазной области ($F + T$). На дифрактограмме двухфазного образца ($F + T$), содержащего 99.5 мол. % ZrO_2 – 0.5 мол. % Dy_2O_3 , четко видны линии, характерные для F - фазы ZrO_2 . Интенсивность линий $F-ZrO_2$ постепенно возрастает с уменьшением содержания оксида циркония. Для образца, содержащего 97 мол. % ZrO_2 -3 мол. % Dy_2O_3 интенсивность линий двух фаз отличается не значительно, что свидетельствует о практически одинаковом соотношении фаз в данном составе.

С помощью формулы (3) установлено, что количество кубической фазы в указанном составе составляет 44 и 46 % при температурах 1100 и 1500 °С, соответственно. Данные об изменении количества кубической F -фазы ZrO_2 в гетерогенной области ($F + T$), в исследованном интервале температур, представлены в табл.3.

С понижением температуры протяженность области гомогенности твердых растворов на основе $F-ZrO_2$ заметно сужается. Границы твердого раствора со структурой типа флюорита определяют составы, содержащие 90-52 мол. % ZrO_2 (1500 °С) и 90-65 мол. % ZrO_2 (1100 °С).

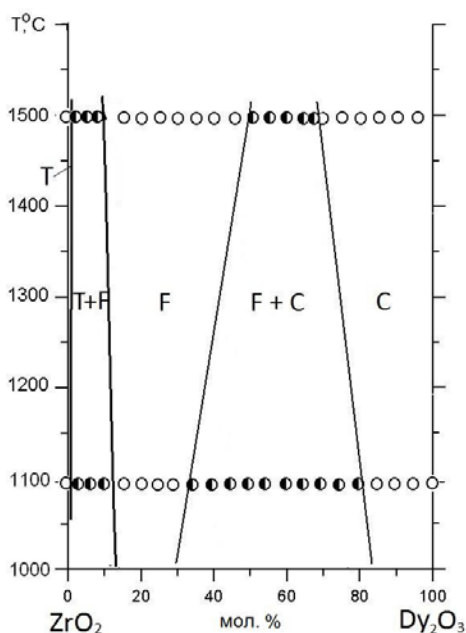


Рисунок 1. Фазовые равновесия в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 в интервале температур 1100 - 1500 °С (○ - однофазные, ● - двухфазные образцы).

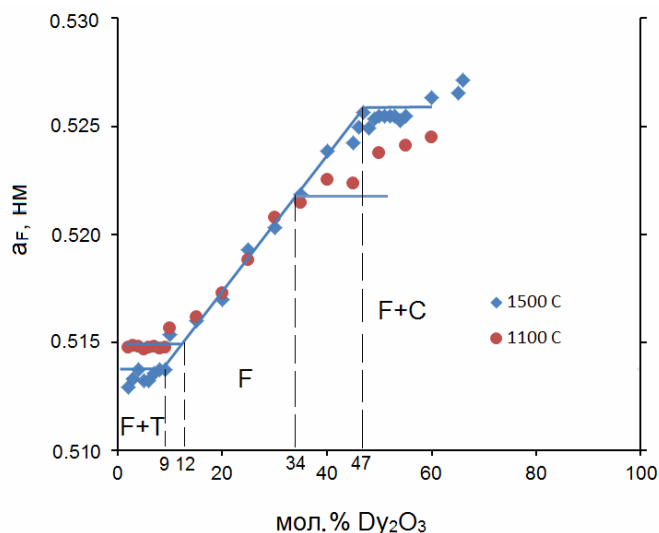


Рисунок 2. Концентрационные зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- ZrO_2 в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при 1100 и 1500 °С.

Растворимость Dy_2O_3 в F- ZrO_2 составляет 9 мол. % при 1500 °С и 12 мол. % при 1100 °С (рис. 2, табл. 1, 2).

Параметры элементарных ячеек твердых растворов возрастают от $a = 0.5160$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5246$ нм для предельного состава твердого раствора (1500 °С) и от $a = 0.5162$ нм для образца, содержащего 85 мол. % ZrO_2 -15 мол. % Dy_2O_3 до $a = 0.5225$ нм для двухфазного образца (F + C), содержащего 65 мол. % ZrO_2 -35 мол. % Dy_2O_3 (1100 °С).

В области с высоким содержанием Dy_2O_3 образуются твердые растворы на основе кубической модификации C- типа оксидов РЗЭ. При снижении температуры область гомогенности твердых растворов C- Dy_2O_3 плавно сужается. Границы области гомогенности C- Dy_2O_3 составляют 69-100 (1500 °С) и 85-100 мол. % Dy_2O_3 (1100 °С). Параметры элементарных ячеек твердых растворов уменьшаются от $a = 1.0655$ нм для чистого Dy_2O_3 до $a = 1.0576$ нм для предельного состава твердого раствора содержащего 31 мол. % ZrO_2 -69 мол. % Dy_2O_3 при 1500 °С и до $a = 1.0602$ нм для гетерогенного состава (F + C) содержащего 20 мол. % ZrO_2 -80 мол. % Dy_2O_3 при 1100 °С (рис. 2, табл. 1, 2). Согласно данным РФА в образце, содержащем 35 мол. % Dy_2O_3 при температуре 1100 °С обнаружена одна фаза F- ZrO_2 , тогда как поляризационная микроскопия указывает на присутствие второй изотропной фазы - C- Dy_2O_3 в виде прозрачных бесцветных кристаллов в малом количестве, ниже порога чувствительности РФА. В то же время образец, содержащий 30 мол. % Dy_2O_3 по данным обоих методов характеризуется наличием только одной прозрачной с желтоватым оттенком изотропной фазы - F- ZrO_2 . На этом основании можно предположить, что предельная растворимость ZrO_2 в C- Dy_2O_3 при 1100 °С составляет 34 мол. %. В соответствии с изменением концентрационной зависимости параметров элементарных ячеек твердых растворов на основе F- ZrO_2 в системе ZrO_2 - Dy_2O_3 после обжига образцов при 1500 °С, а также данным РФА и петрографии установлено, что растворимость ZrO_2 в C- Dy_2O_3 при 1500 °С составляет 47 мол. % (рис. 2).

Выводы

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе ZrO_2 — Dy_2O_3 во всем интервале концентраций при температурах 1500, 1100 °С. В системе обнаружены твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы областей твердых растворов на основе тетрагональной (Т) и кубической (F) модификаций ZrO_2 , а также кубической (С) модификации Dy_2O_3 . Установлено, что с понижением температуры протяженность областей гомогенности сужается. Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки новых функциональных материалов с улучшенными свойствами.

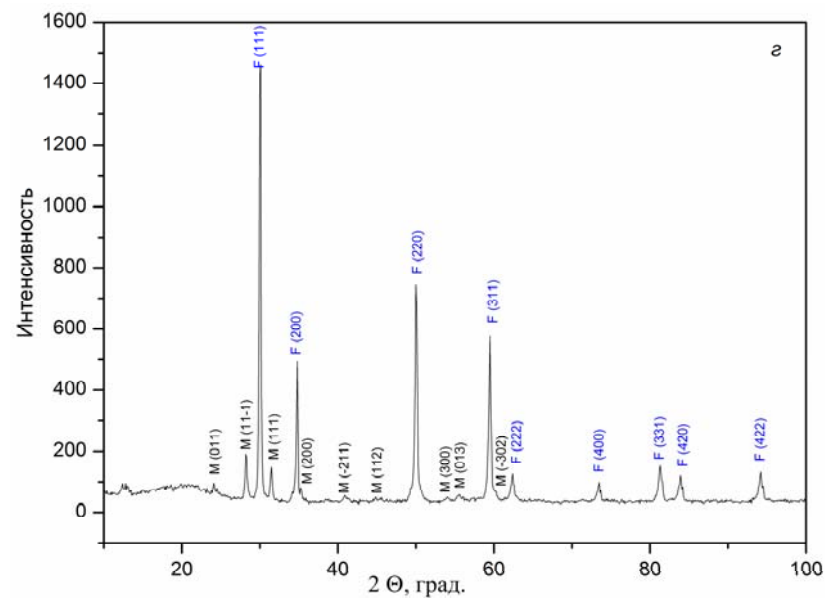
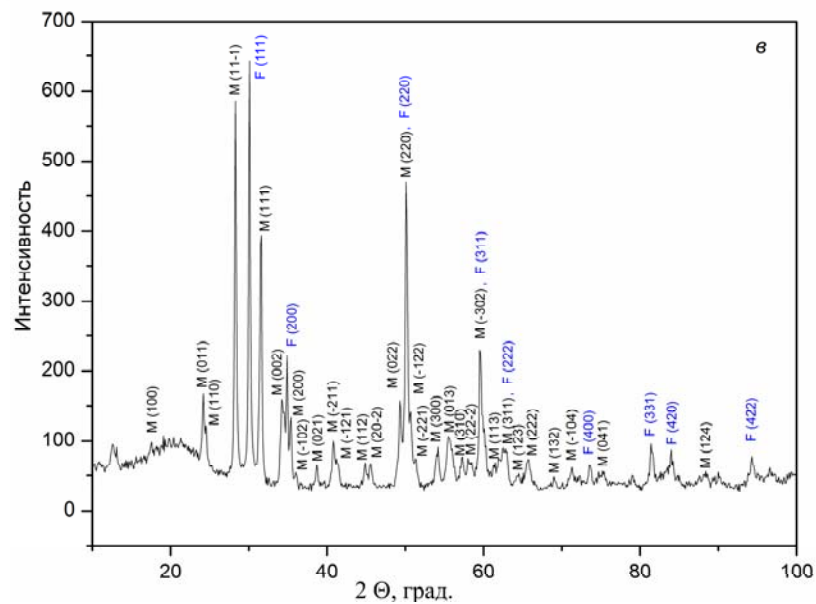
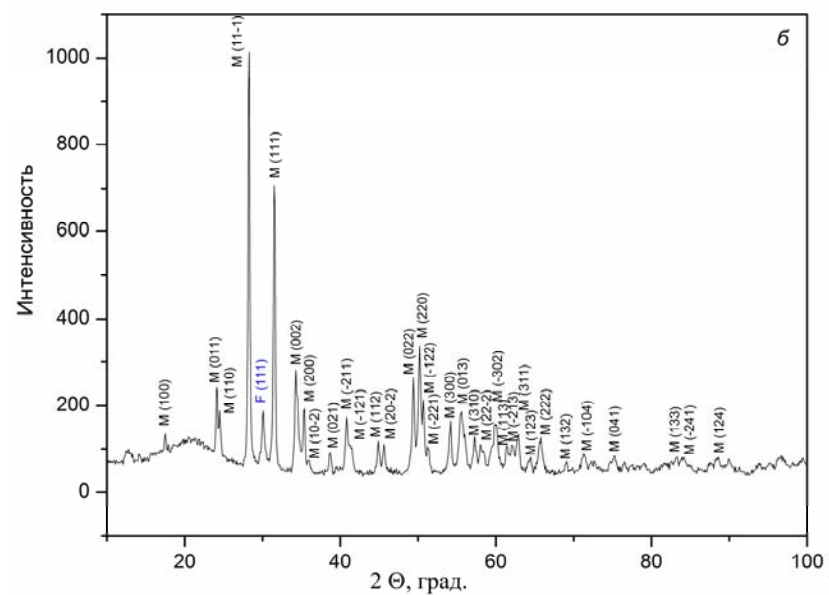
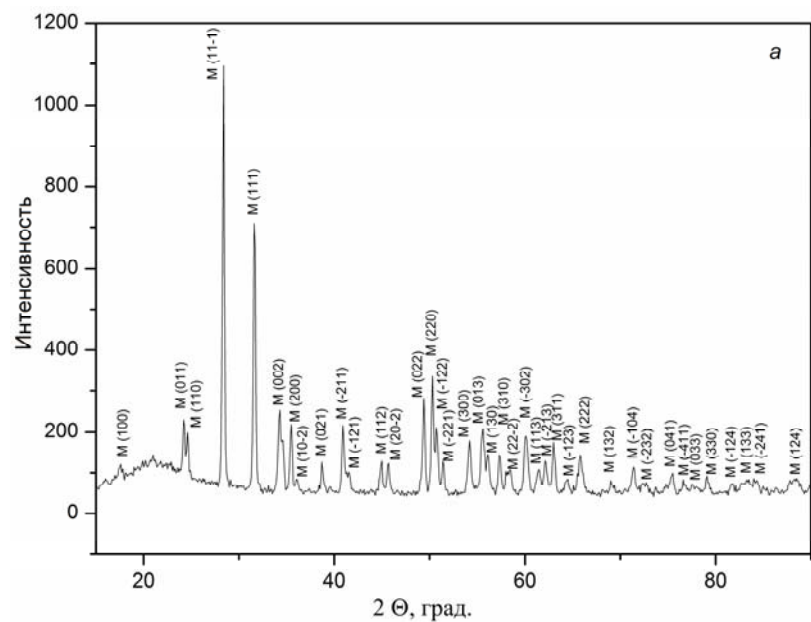


Рисунок 3. Дифрактограммы образцов системы ZrO_2 – Dy_2O_3 после обжига образцов при $1100\text{ }^\circ\text{C}$:

а) 100 мол. % ZrO_2 , (T^*); б) 99 мол. % ZrO_2 -1 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$);

в) 96 мол. % ZrO_2 -4 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$); г) 90 мол. % ZrO_2 -10 мол. % Dy_2O_3 , ($T^* + F$);

Таблица 1. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1500 °С, 152 ч (по данным РФА и петрографии).

Химический состав, мол. %		Фазовый состав,	Параметры элементарных ячеек фаз, нм (± 0.0002)					
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃		<F>	<C>	<M>			
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
0	100	<C>	—	1.0649	—	—	—	—
5	95	<C>	—	1.0633	—	—	—	—
10	90	<C>	—	1.0617	—	—	—	—
15	85	<C>	—	1.0599	—	—	—	—
20	80	<C>	—	1.0606	—	—	—	—
25	75	<C>	—	1.0583	—	—	—	—
30	70	<C>	—	1.0558	—	—	—	—
31	69	<C>	—	1.0576	—	—	—	—
32	68	<C> + <F>	0.5288	1.0572	—	—	—	—
33	67	<C> + <F>	0.5288	1.0573	—	—	—	—
34	66	<C> + <F>	0.5272	1.0563	—	—	—	—
35	65	<C> + <F>	0.5277	1.0565	—	—	—	—
36	64	<C> + <F>	0.5265	1.0581	—	—	—	—
37	63	<C> + <F>	0.5284	1.0568	—	—	—	—
40	60	<C> + <F>	0.5263	1.0573	—	—	—	—
45	55	<C> + <F>	0.5255	1.0537	—	—	—	—
46	54	<C> + <F>	0.5253	—	—	—	—	—
47	53	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
48	52	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
49	51	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
50	50	<C> + <F>	0.5255	—	—	—	—	—
51	49	<C> + <F>	0.5253	—	—	—	—	—
52	48	<F> + <C> сл.	0.5249	—	—	—	—	—
53	47	<F>	0.5246	—	—	—	—	—
54	46	<F>	0.5249	—	—	—	—	—
55	45	<F>	0.5242	—	—	—	—	—
60	40	<F>	0.5239	—	—	—	—	—
65	35	<F>	0.5219	—	—	—	—	—
70	30	<F>	0.5203	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0.5193	—	—	—	—	—
80	20	<F>	0.5170	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0.5160	—	—	—	—	—
90	10	<F> + <T>*сл.	0.515	—	—	—	—	—
91	9	<F> + <T>*сл.	0.5137	—	0.4969	0.5271	0.5229	98.97
92	8	<F> + <T>*	0.5137	—	0.5817	0.5268	0.5238	97.89
93	7	<F> + <T>*	0.5135	—	0.5163	0.5392	0.5138	99.27
94	6	<F> + <T>*	0.5132	—	0.5311	0.5117	0.5448	96.07
95	5	<F>↓ + <T>*	0.5137	—	0.5398	0.5120	0.5259	97.95
96	4	<F>↓ + <T>*	0.5132	—	0.5561	0.4905	0.5452	100.53
97	3	<F>↓ + <T>*↑	0.5129	—	0.5551	0.4933	0.5446	100.54
98	2	<F>↓ + <T>*	0.5132	—	0.5485	0.5018	0.5465	101.19
99	1	<F> сл. + <T>*	—	—	0.5171	0.5079	0.5460	98.89
99.5	0.5	<T>* + <F> незн. сл.	—	—	0.5398	0.5098	0.5458	95.58
100	0	<T>*	—	—	0.5315	0.5240	0.5230	97.45

Пояснения к таблице 1.

*) При заданных условиях ($T_1 = 1100$ °С, 2162 ч, $T_2 = 1500$ °С, 152 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 . Обозначения фаз: <Т> — твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 , <С> — твердые растворы на основе кубической модификации Dy_2O_3 . Другие обозначения: осн. — фаза, составляющая основу, сл. — следы фазы; ↑ - содержание фазы увеличивается, ↓ - уменьшается.

Таблица 2. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $ZrO_2-Dy_2O_3$ при 1100 °С, 12604 ч (по данным РФА и петрографии)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав,	Параметры элементарных ячеек фаз, нм (± 0.0002)					
ZrO ₂	Dy ₂ O ₃		<F>	<C>	<M>			
			a	a	a	b	c	β
1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	100	<C>	—	1.0665	—	—	—	—
5	95	<C>	—	1.0643	—	—	—	—
10	90	<C>	—	1.0638	—	—	—	—
15	85	<C>	—	1.0614	—	—	—	—
20	80	<C> + <F>сл.	0.5299	1.0602	—	—	—	—
25	75	<C> + <F>↑	0.5298	1.0597	—	—	—	—
30	70	<C> + <F>↑	0.5292	1.0589	—	—	—	—
35	65	<C> + <F>↑	0.5299	1.0602	—	—	—	—
40	60	<C> + <F>↑	0.5255	1.0577	—	—	—	—
45	55	<C>↓ + <F>	0.5251	1.0579	—	—	—	—
50	50	<C>↓ + <F>	0.5248	1.0491	—	—	—	—
55	45	<C> + <F> осн.	0.5244	—	—	—	—	—
60	40	<F> осн. + <C> сл.	0.5240	—	—	—	—	—
65	35	<F> осн. + <C> сл.	0.5225	—	—	—	—	—
70	30	<F>	0.5208	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0.5188	—	—	—	—	—
80	20	<F>	0.5173	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0.5162	—	—	—	—	—
90	10	<F> осн. + <Т>*сл.	0.5157	—	0.5139	0.5274	0.5235	98.59
91	9	<F> + <Т>*↑	0.5150	—	0.5151	0.5235	0.5236	98.25
92	8	<F> + <Т>*↑	0.5147	—	0.5122	0.5029	0.5459	98.17
93	7	<F> + <Т>*↑	0.5148	—	0.5143	0.5269	0.5230	98.96
94	6	<F> + <Т>*↑	0.5148	—	0.5084	0.5209	0.5216	90.43
95	5	<F>↓ + <Т>*↑	0.5147	—	0.5086	0.5348	0.5473	91.00
96	4	<F>↓ + <Т>*↑	0.5148	—	0.5122	0.5299	0.5778	91.88
97	3	<F>↓ + <Т>*↑	0.5149	—	0.5245	0.5165	0.5472	94.77
98	2	<F>↓ + <Т>*↑	0.5147	—	0.5178	0.5199	0.5475	93.23
99	1	<F>сл. + <Т>*↑	—	—	0.5126	0.5262	0.5477	91.99
99.5	0.5	<F>сл. + <Т>*осн.	—	—	0.5244	0.5154	0.5467	94.91
100	0	<Т>*	—	—	0.5172	0.5177	0.5291	95.57

Пояснения к таблице 2.

*) При заданных условиях ($T = 1100$ °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO_2 не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO_2 . Обозначения фаз: <Т> — твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 , <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита ZrO_2 , <С> — твердые растворы на основе кубической модификации Dy_2O_3 . Другие обозначения: осн. — фаза, составляющая основу, сл. — следы фазы; ↑ - содержание фазы увеличивается, ↓ - уменьшается.

Таблица 3. Изменение объема элементарных ячеек фаз и содержания F-ZrO₂ в гетерогенной области (Т + F) системы ZrO₂-Dy₂O₃ при температурах 1100 и 1500 °С

Химический состав, мол. %	1100 °С			1500 °С		
	Объем элементарных ячеек фаз, нм		Количество F-ZrO ₂ в составе, %	Объем элементарных ячеек фаз, нм		Количество F-ZrO ₂ в составе, %
	<F>	<M>*		<F>	<M>*	
99.5	—	0.1472	7	—	0.1495	3
99	—	0.1476	15	—	0.1417	10
98	0.1364	0.1472	28	0.1352	0.1476	37
97	0.1365	0.1477	44	0.1350	0.1466	46
96	0.1364	0.1567	52	0.1352	0.1462	59
95	0.1363	0.1488	66	0.1356	0.1439	69
94	0.1364	0.1381	69	0.1315	0.1472	76
93	0.1364	0.1400	76	0.1354	0.1412	83
92	0.1364	0.1392	84	0.1356	0.1589	90
91	0.1366	0.1397	85	0.1356	0.1353	92
90	0.1371	0.1402	87	0.1359	—	93

Пояснения к таблице 3.

*) При заданных условиях (T₁ = 1100 °С, 2162 ч; T₂ = 1500 °С, 152 ч, на воздухе и T = 1100 °С, 12604 ч, на воздухе) тетрагональная (Т) модификация ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование моноклинной (М) модификации ZrO₂.

Литература

1. He B.; Zhao L.; Wang W.; Chen F.; Xia C. Electro-catalytic activity of Dy₂O₃ as a solid oxide fuel cell anode material // *Electrochem. Comm.* – 2011- V. 13 – P. 194–196.
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. ZrO₂/Dy₂O₃ Solid Solution Nano-Materials: Tunable Composition, Visible light-Responsive Photocatalytic Activities and Reaction Mechanism // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8.
3. John A. Kilner and Monica Burriel Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – V. 44 – p. 366-393.
4. Ahmed Umar Munawar, Uwe Schulz, Giovanni Cerri, Hendrik Lau Microstructure and cyclic lifetime of Gd and Dy-containing EB-PVD TBCs deposited as single and double-layer on various bond coats // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – V. 245 – P. 92-101 .
5. В. Л. Грешта Применение керамических покрытий для защиты деталей ГТД, работающих в условиях экстремально высоких температур // *Вестник двигателестроения* – 2015 – № 1 – С.168-1711.
6. Qiang Xu, Wei Pan, Jingdong Wang, Chunlei Wan, Longhao Qi, and Hezhua Miao Rare-Earth Zirconate Ceramics with Fluorite Structure for Thermal Barrier Coatings // *Journal American Ceram. Soc.* – 2006 – V. 89. – P. 340–342.
7. Marta Mikuškievicz, Michał Stopyra, and Grzegorz Moskal Synthesis and thermal characterization of dysprosium zirconate // *Solid State Phenomena* – 2015 –V. 223 – P. 54-61.
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – V. 15. – P. 1701-1708.
9. 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. – V. 8 – № 2. – P. 161-180.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO₂ (fluorite) – M₂O₃ very phase studies in the system ZrO₂-M₂O₃ (M=Sc, Yb, Er, Dy) // *J.Solid State Chem* – 1970 – P. 545-553.
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. Structure and certain properties of solid solutions in ZrO₂-Dy₂O₃ (R=Sm, Dy) systems // *Neorg. Mater.* – 1981 – V.17 – P.2066-2070.
12. Chong Wang, Matsvei Zinkevich, Fritz Aldinger Experimental study and thermodynamic assessment of the ZrO₂ –DyO_{1.5} system // *Int. J.Mat. Res* – 2007 – V. 98 – P.91-98.
13. Grover V., Tyagi A. K. Ternary phase relations in CeO₂-DyO_{1.5}-ZrO₂ system *Ceramics International* – 2013 – V. 39 – P. 7563–7569.

14. Уманський Я. С., Скоков Ю.А. Кристаллографія, рентгенографія і електронна мікроскопія – М. Metallurgiya – 1982 – 632 с.
15. Андриєвська Е.Р. Фазові рівноваги в системах оксидів гафнія, цирконія, іттрія з оксидами рідкоземельних елементів – Київ. Наукова думка – 2010 – 471 с.

References

1. He B.; Zhao L.; Wang W.; Chen F.; Xia C. // *Electrochem. Comm.* – 2011- vol. 13 – P. 194-196.
2. Du W., Wang X., Li H., Ma D., Hou S., Zhang J., Qian X., Pang H. // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2013 – P. 1–8.
3. John A. Kilner and Monica Burriel // *Annual Review of Materials Research* – 2014 – V. 44 – p. 366-393.
4. Ahmed Umar Munawar, Uwe Schulz, Giovanni Cerri, Hendrik Lau // *Surface&Coatings Technology* – 2014 – V. 245 – P. 92-101 .
5. Greshtha V. // *Vesnik dvyhatelestroenyia* – 2015 – № 1 – P.168-171.
6. Qiang Xu, Wei Pan, Jingdong Wang, Chunlei Wan, Longhao Qi, and Hezhao Miao // *Journal American Ceram. Soc.* – 2006 – V. 89. – P. 340–342.
7. Marta Mikušiewicz, Michał Stopyra, and Grzegorz Moskal // *Solid State Phenomena* – 2015 – V. 223 – P. 54-61.
8. Pascual C., Duran P. Phase relations and ordering in the dysprosia-zirconia system // *J. Mater. Sci.* – 1980. – V. 15. – P. 1701-1708.
9. Rouanet A. // *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* – 1971. – V. 8 – № 2. – P. 161-180.
10. Thormber M.R., Bevan D.J.M., Summerville E. // *J.Solid State Chem* – 1970 – P. 545-553.
11. Gavrish A.M., Alekseenko L.S., Tarasova L.A., Orekhova G.P. // *Neorg. Mater.* – 1981 – V.17 – P.2066-2070.
12. Chong Wang, Matsvei Zinkevich, Fritz Aldinger // *Int. J.Mat. Res* – 2007 – V. 98 – P.91-98.
13. Grover V., Tyagi A. K. // *Ceramics International* – 2013 – V. 39 – P. 7563–7569.
14. Umansky Y.S., Skokov Y.A. // *M. : Metallurgy* - 1982 - 632 p.
15. Andrievskaya E.R. // *K. : Naukova dumka* – 2013 – 472 p.

Поступила до редакції 27 липня 2016 р.

О.А. Корнієнко, О.Р. Андриєвська, Ж.Д. Богатирьова, С.Ф. Корічев. Фазові рівноваги в системі $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100, 1500 °C.

Досліджено фазові рівноваги в подвійній системі $ZrO_2-Dy_2O_3$ при температурах 1100 та 1500 °C в усьому інтервалі концентрацій. Зразки різних складів отримані з розчинів азотнокислих солей випарюванням, сушкою і термообробкою при температурі 1100 та 1500 °C. За допомогою рентгенофазового аналізу та петрографії встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності параметрів елементарних комірок фаз, що утворюються в системі.

Ключові слова: фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; параметри елементарних комірок; функціональна кераміка.

O.A. Korniienko, E.R. Andrievskaya, J.D. Bogatyryova, S.F. Korychev. Phase equilibria in the $ZrO_2-Dy_2O_3$ system at 1100 to 1500 °C.

Phase equilibria in the binary $ZrO_2-Dy_2O_3$ system at 1100 and 1500 °C were studied by X-ray diffraction and petrography in the overall concentration range. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined.

Keywords: phase equilibria; phase diagram; solid solutions; lattice parameters of the unit cells; functional materials.