

## ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ НА ОСНОВІ ДІОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ГАФНІЮ ТА ОКСИДУ ЄВРОПІЮ ПРИ 1500°C

Юрченко Ю.В.<sup>1</sup>, Корнієнко О.А.<sup>1</sup>, Корічев С.Ф.<sup>1</sup>, Замула М.В.<sup>1</sup>,  
Самелюк А.В.<sup>1</sup>, Спасьонова Л.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, Україна, [yvy4all@gmail.com](mailto:yvy4all@gmail.com)

Останнім часом збільшується зацікавленість до розробки тугоплавких матеріалів з метою створення вогнетривких матеріалів, спроможних працювати при високих температурах. За жаростійкістю в окислювальній атмосфері оксидна кераміка є найбільш стійкою, тому дослідження високотемпературних оксидних матеріалів, методи їх отримання та властивості є об'єктом значної уваги. Матеріали на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору  $RE_2A_2O_7$  ( $RE = La^{3+} - Gd^{3+}$ ,  $A = Zr^{4+}, Hf^{4+}$ ) привертають увагу з наукової та технологічної точок зору, оскільки характеризуються комплексом фізико-хімічних властивостей, котрі дозволяють їх використовувати в різних галузях промисловості. До таких властивостей можна віднести: низьку теплопровідність, високу діелектричну проникність, високу щільність, значну радіаційну стійкість, фазову стабільність і схильність до фазового переходу порядок-безлад тощо. Матеріали на основі цирконатів та гафнатів є перспективними як теплозахисні покриття [1–3]. Розробка нових терпозахисних покриттів з покращеними властивостями, в порівнянні з відомими матеріалами на основі діоксиду цирконію стабілізованого ітрієм (YSZ) сприяє підвищенню ефективності енергетичних установок.

Фазові рівноваги в потрібній системі  $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$  досліджували після проведення термообробки зразків за температури 1500°C в атмосфері повітря. Для цього готували зразки, що розташовані вдовж перерізу:  $Eu_2O_3$ –(55 мол%  $HfO_2$ –45 мол%  $ZrO_2$ ) та двох ізоконцентрат 5 та 80 мол%  $Eu_2O_3$ . Як вихідні речовин використовували азотнокислі солі цирконію та гафнію  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ,  $HfO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  та оксид  $Eu_2O_3$  вмістом основного компоненту 99,99 %. Оксид перед зважуванням просушували в муфелі при 200°C (2 год). Шихти готували з концентраційним кроком 1–5 мол%. Синтезовані порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Для гомогенізації шихт вибрано багатостадійний режим термообробки: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С протягом 500 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ( $MoSi_2$ ) при 1500°C протягом 80 год. Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK $\alpha$ –випромінювання). Крок сканування складав 0.05-0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів  $2\theta$  від 15 до 90°. Мікроструктури вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, PaloAlto, CA) у зворотно-відбитих електронах (BSE) на нетравлених шліфах відпалених зразків з напиленим шаром золота.

При дослідженні фазових рівноваг потрібної системи  $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$  встановлено, що при температурі 1500°C утворюються тверді розчини на основі: моноклінної (М, просторова група  $P2_1/C$ )  $HfO_2$  та тетрагональної (Т, просторова група  $P4_2/nmc$ ) модифікацій  $ZrO_2$ , кубічні тверді розчини зі структурою типу флюориту  $ZrO_2$  ( $HfO_2$ ) (F, просторова група  $Fm\bar{3}m$ ), кубічні тверді розчини С-типу оксидів рідкісноземельних елементів (просторова група  $Ia\bar{3}$ ), тверді розчини на основі моноклінної модифікації (В, просторова група  $C2/m$ )  $Eu_2O_3$ , а також упорядкована фаза зі структурою типу пірохлору  $Nd_2Zr_2O_7$  ( $Nd_2Hf_2O_7$ ).

Встановлено, що при температурі 1500°C в дослідженій системі утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору  $Nd_2Zr_2O_7$  ( $Nd_2Hf_2O_7$ ). При збільшенні кількості оксиду гафнію область гомогенності зазначеного твердого розчину дещо розширюється, що пов'язано з будовою

граничних подвійних систем  $ZrO_2-Eu_2O_3$  та  $HfO_2-Eu_2O_3$ . Крім зазначеного вище неперервного ряду твердих розчинів в системі  $ZrO_2-HfO_2-Eu_2O_3$ , при дослідженій температурі, утворюються ще 2 ряди неперервних кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту. Їх існування обумовлено розривом розчинності внаслідок утворення упорядкованої фази зі структурою типу пірохлору (Py). В куті з великим вмістом оксиду европію утворюється область гомогенності на основі моноклінної В-модифікації  $Ln_2O_3$ . Границі області гомогенності В- $Eu_2O_3$  проходять від відповідних координат в обмежуючих системах  $ZrO_2-Eu_2O_3$  (0–5 мол%  $ZrO_2$ ) та  $HfO_2-Eu_2O_3$  (0–3,5 мол%  $HfO_2$ ).

Встановлено, що досліджений ізотермічний переріз потрійної системи  $ZrO_2 - HfO_2 - Eu_2O_3$  при 1500 °С характеризується утворенням двох трифазних областей (F+M+T), (C+F+V) а також восьми двофазних областей (F+V, C+F, C+V двох F+Py, F+T, F+M, M+T).

1. Лакіза С.М., Гречанюк М.І., Редько В.П., Рубан О.К., Тищенко Я.С., Макудера А.О., Дуднік О.В. Роль гафнію у сучасних термобар'єрних покриттях // Порошкова металургія – 2021 – № 1/2 – С. 99-109.

2. Jieyan Yuan, Xin Zhou, Shujuan Dong, Jianing Jiang, Longhui Deng, Wenjia Song, Donald B. Dingwell, Xueqiang Cao. Tailoring the initial characterization of fully stabilized  $HfO_2$  with  $Y_2O_3/Ta_2O_5$  // Journal of Alloys and Compounds – 2021 – Vol. 867 – P. 159113

3. Louise Sévin, Volatiana Razafindramanana, Aurélie Julian-Jankowiak, Jean-François Justin, Fabrice Mauvy, Rebillat F. Effect of high-content Yttria on the thermal expansion behaviour and ionic conductivity of a stabilised cubic Hafnia // Journal of the European Ceramic Society – 2020 – Vol. 40, Iss. 15 – P. 5859-5869.