

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1100 °С

Юшкевич С.В.¹, Корнієнко О.А.¹, Оліфан О.І.¹, Суббота І.С.²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ, Україна

²Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”, Київ, Україна, mars970909@gmail.com

Стрімкий науково-технічний прогрес потребує створення високоефективних матеріалів із наперед заданими властивостями та новими функціональними можливостями. В зв'язку з цим останнім часом збільшується зацікавленість науковців у всьому світі до матеріалів на основі оксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів [1–5]. Зазначені матеріали можуть використовуватись як каталізatori, вогнетривкі матеріали, термобар'єрні покриття, магнітооптичні матеріали, електроліти для твердих паливних комірок, матеріали медичного призначення [1–5]. Також, у сучасний період, ведеться активний пошук матеріалів щодо отримання інертної матриці для іммобілізації плутонію. Матеріали на основі церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів є перспективними для розробки безпечних та надійних технологій утилізації відходів атомної промисловості та розвитку нової генерації реакторів [6].

Діаграми стану систем на основі оксиду церію легованого оксидами рідкісноземельних елементів є фізико-хімічною основою для створення таких матеріалів, як тверді електроліти для паливних комірок, кисневі газові датчики, носії каталізаторів, захисні покриття на сплави та інше. В представленій роботі вперше вивчено фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ та побудовано ізотермічний потрійної діаграми стану системи за температури 1100 °С.

Для дослідження фазових рівноваг потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ зразки були синтезовані хімічним методом. Як вихідні реактиви використовували: азотнокислу сіль церію $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та La_2O_3 і Dy_2O_3 . Синтезовану шихту пресували в циліндричні зразки: діаметр – 5 мм, висота ~ 4÷5 мм. Термообробку отриманих зразків проводили в лабораторній муфельній печі (*SNOL 30/1300*) при 1100 °С протягом 10300 год в атмосфері повітря.

Рентгенофазовий аналіз виконували за допомогою установки ДРОН-3 за кімнатної температури ($\text{CuK}\alpha$ – випромінювання, Ni – фільтр). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Програму *LATTEC* використовували для визначення періодів кристалічних ґраток утворених фаз. Для ідентифікації фаз застосовували базу – *JSPDS International Center for Diffraction Data 1999*.

При дослідженні фазових рівноваг потрійної системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ утворення нових фаз не спостерігалось. Встановлено, що при 1100 °С, в дослідженій системі, утворюються поля твердих розчинів на основі кубічних модифікацій F- CeO_2 (зі структурою типу флюориту) та C- Dy_2O_3 , гексагональної (А) та моноклінної (В) модифікації Ln_2O_3 . Найбільшу площу ізотермічного перерізу дослідженої системи займають тверді розчини кубічної структури F- CeO_2 та C- Dy_2O_3 . Область гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту (F- CeO_2) направлена в область кута з великим вмістом оксиду диспрозію.

Встановлено, що вздовж обмежуючої подвійної системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ утворюється область гомогенності на основі моноклінної В-модифікації оксидів РЗЕ, що займає найменшу площу ізотермічного перерізу потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С. Незважаючи на досить вузьку область гомогенності, тверді розчини на основі В- Dy_2O_3 перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при дослідженій температурі.

Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Dy}_2\text{O}_3$ при 1100 °С характеризується утворенням двох трифазних (F+C+B), (A+F+B) та п'яти двофазних (A+F), (A+B), (B+C), (F+B), (F+C) областей. Отримані результати можуть бути використанні для створення нових керамічних матеріалів функціонального та конструкційного призначення з наперед заданими властивостями.

1. Montini T, Melchionna M. Fundamental and catalytic applications of CeO₂-Based materials // Chem.Rev. – 2016 – 116, №10. – P. 5987–6041.
2. Siakavelas G.I., Charisiou N.D., IKhooirid A.A., Sebastian V., Hinder S.J., Baker M.A., Yentekaki I.V., Polychronopoulou K., Goula M.A. Cerium oxide catalysts for oxidative coupling of methane reaction: Effect of lithium, samarium and lanthanum dopants // Journal of Environmental Chemical Engineering – 2022 – P. 107259
3. Vu H.T., Finšgar M., Zavašnik J., Tušar N. N., Pintar A. Correlations between the catalyst properties and catalytic activity of Au on ZrO₂-CeO₂ in the hydrogenation of CO₂ // Applied Surface Science – 2023 – 619. – P. 156737.
4. Balabanov S., Filofeev S., Kaygorodov A., Khrustov V., Kuznetsov D., Novikova A., Permin D., Popov P., Ivanov M. Hot pressing of Ho₂O₃ and Dy₂O₃ based magneto-optical ceramics // Optical Materials: X – 2022 – 13. – P. 100125.
5. Balaraman S., Iruson B., Krishnmoorthy S., Elayaperumal M., Sangaraju S. Synthesis of Er₂O₃ blended CeO₂ nanocomposites and investigation of their biomedical applications // Chemical Physics Impact – 2023 – 6. – P. 100167.
6. Darab J. G., Li H., Bucher J. J., Icenhower J. P., Allen P. G., Shuh D. K., Vienna J.D. Redox chemistry of plutonium and plutonium surrogates in vitrified nuclear wastes // Journal of the American Ceramics Society – 2022 – Vol. 105 – P. 6627 – 6639.

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ МІКРОПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ З ЦИРКОНІЄВОГО ДРОТУ У ФІЗІОЛОГІЧНОМУ РОЗЧИНІ

Янцевич К.В., Калужний С.М., Кислиця О.М.

Інститут електрозварювання ім. Є.О. Патона НАН України, Київ, ycarolin@ukr.net

Широке застосування для остеосинтезу та ендопротезування набув титановий сплав ВТ6. Однак даний сплав не є достатньо біосумісним матеріалом, оскільки легуючі домішки ванадію є дуже токсичними для живих тканин, а алюміній та залізо призводять до утворення сполучного прошарку навколо імплантату. Крім того, постійний вплив біологічного середовища на сплави металів, знижує їх механічну міцність та викликає корозійні пошкодження.

Останнім часом цирконій та сплави на його основі широко застосовуються в медицині, а саме як матеріали при виготовленні імплантатів. Перш за все дані сплави привернули увагу за рахунок властивостей біологічної інертності по відношенню до живого організму в поєднанні із високою механічною міцністю, відсутністю в системі легування шкідливих металів, корозійною стійкістю в органічних сполуках. Ці властивості цирконієвих сплавів і забезпечили великий інтерес у виготовленні різних медичних виробів на їх основі для клінічних досліджень. Відомо, що по корозійній стійкості в багатьох агресивних середовищах цирконій та цирконієві сплави не поступаються титану та сплавам на його основі [1]. В загальному, придатність металевих матеріалів по біосумісності оцінюють за допомогою електрохімічних досліджень у фізіологічних розчинах при температурі людського тіла [2].

Отримання досліджуваних зразків біосумісних покриттів проводили із застосуванням методу мікроплазмового напилення [3] із Zr дроту (КТЦ-110). Покриття формували товщиною 350 мкм на зразки зі сплаву ВТ-6 розмірами 40×40×2 мм. Електрохімічну поведінку досліджуваних зразків з мікроплазмовими цирконієвими покриттями проводили на потенціостаті П5827М зі швидкістю розгортки 0,2 мВ/с в середовищі фізіологічного розчину Рінгера (г/л): NaCl – 9,0; KCl – 0,43; CaCl₂ – 0,24; NaHCO₃ – 0,20, за температурою 37 °С, що моделює середовище людського організму в нормальному стані. Потенціал корозії вимірювали відносно хлорсрібного електрода порівняння.

Проведені електрохімічні дослідження показали, що нанесені мікроплазмові Zr-покриття, на поверхнях із сплаву ВТ6, сприяють до зменшення швидкості корозії на один

порядок в порівнянні із зразками без покриття (з $i_c=1,6 \cdot 10^{-6}$ А/см² до $i_c=2,4 \cdot 10^{-7}$ А/см²). З цього зроблено висновок, що застосування мікроплазмових Zr-покриттів на поверхнях виробів з титанових сплавів для медичного призначення позитивно впливатимуть на підвищення їх корозійної тривкості в середовищі людського організму.

Література.

1. Woźniak A., Staszuk M., Reimann Ł., Bialas O., Brytan Z., Voinarovych S., Kyslytsia O., Kaliuzhnyi S., Basiaga M., Admiak M. The influence of plasma sprayed coatings on surface properties and corrosion resistance of 316L stainless steel for possible implant application // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2021. – №21 (4). – P. 1-21.
2. Alves V.A., Reis R.Q., Santos I.C.B., Souza D.G., Gonçalves T. de F., Pereira-da-Silva M.A., Rossi A. In situ impedance spectroscopy study of the electrochemical corrosion of Ti and Ti–6Al–4V in simulated body fluid at 25 °C and 37 °C // Corros. Sci. - 2009. - 51. - P. 2473-2482.
3. Voinarovych S., Alontseva D., Kyslytsia O., Khozhanov A., Krasavin A., Kaliuzhnyi S., Kolesnikova T. Fabrication and characterization of Zr microplasma sprayed coatings for medical applications // Advances in Materials Science. – 2021. – №21 (2). – P. 93-105