

Я. С. Тищенко

(Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича
НАН України, м. Київ, Україна)

Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$

Вступ

Вивчення взаємодії у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ є продовженням систематичних досліджень діаграм стану потрійних систем за участю оксидів алюмінію, гафнію та лантаноїдів. Оксид ербію, як і інші оксиди ітрієвої підгрупи лантаноїдів, є ефективним стабілізатором HfO_2 . Система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ цікава з точки зору одержання в ній високотемпературних конструкційних та функціональних матеріалів.

Подвійні обмежуючі системи вивчені досить детально і побудовано їх діаграми стану [1—12] (рис. 1).

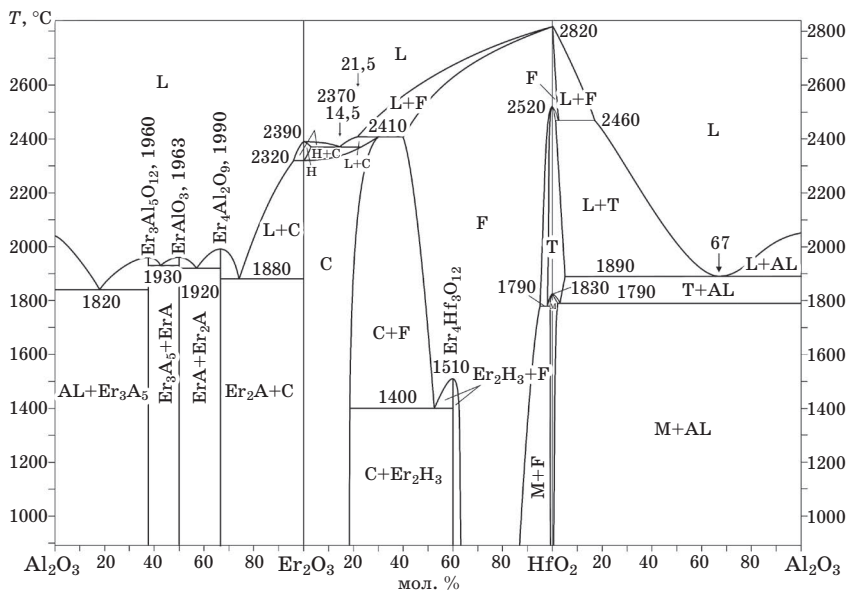


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ [1—12]

Ліквідус діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ — евтектичного типу з координатами евтектики 33 % ¹ HfO_2 , 1890 °С [1]. Нові фази у системі не утворюються. На ліквідусі знаходиться також метатектична точка з координатами 18 % Al_2O_3 , 2470 °С, що відтворює нонваріантний процес фазового перетворення $F \rightleftharpoons T + L$ твердих розчинів на основі HfO_2 з кубічною структурою типу флюориту (F) у тверді розчини з тетрагональною структурою (T). Фазове перетворення твердих розчинів T у тверді розчини з моноклінною структурою (M) відбувається у твердому стані при 1790 °С за евтектоїдним механізмом $T \rightleftharpoons M + \text{Al}_2\text{O}_3$ (AL). Розчинність на основі фази Al_2O_3 практично відсутня. На основі фази HfO_2 утворюється вузька область твердих розчинів, яка за температури евтектики сягає 5 %, метатектики — 2 %.

У системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ виявлено три сполуки: з структурою типу гранату $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Er_3A_5), що плавиться конгруентно за 1960 °С, з перовскитною ромбічною структурою ErAlO_3 (ErA), що плавиться конгруентно за 1963 °С, та з моноклінною структурою $\text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Er_2A), що плавиться конгруентно за 1990 °С [2—6]. Помітної розчинності на основі компонентів і подвійних сполук не виявлено. Фазові перетворення $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C$, характерні для оксидів рідкісних земель, у Er_2O_3 реалізуються, фактично, при перетворенні $H \rightleftharpoons C$ у вузькому інтервалі близько 2320 °С [7], тоді як перехід $X \rightleftharpoons H$ відбувається близько до температури плавлення. Тому приймаємо існування фазового переходу гексагональної H- Er_2O_3 (H) у кубічну C- Er_2O_3 (C) структуру, який проявляється на ліквідусі у вигляді метатектичної точки з координатами 2320 °С, 96 % Er_2O_3 . У системі виявлено чотири евтектики: $\text{AL} + \text{Er}_3\text{A}_5$ з координатами 1810 °С, 19 % Er_2O_3 , $\text{Er}_3\text{A}_5 + \text{ErA}$ з координатами 1930 °С, 42,5 % Er_2O_3 , $\text{ErA} + \text{Er}_2\text{A}$ з координатами 1920 °С, 57 % Er_2O_3 та $\text{Er}_2\text{A} + \text{C}$ з координатами 1880 °С, 74 % Er_2O_3 .

Система $\text{HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ [8—12] евтектичного типу з координатами евтектики $L \rightleftharpoons C + H$ 2370 °С, 85,5 % Er_2O_3 . На ліквідусі знайдено перитектичну точку $L + F \rightleftharpoons C$ з координатами 2410 °С, 80 % Er_2O_3 . На основі HfO_2 утворюються широкі області F, T та M твердих розчинів, а на основі Er_2O_3 — широка область твердих розчинів з кубічною структурою C- Er_2O_3 . У системі в області твердих розчинів F нижче 1510 °С утворюється сполука-надструктура $\text{Er}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (δ -фаза [11]) (Er_2H_3) з ромбоєдричною структурою, що не має області гомогенності (просторова група R3) [10]. Фазові перетворення HfO_2 ($F \rightleftharpoons T \rightleftharpoons M$) та Er_2O_3 ($H \rightleftharpoons C$) відбуваються у твердому стані і на лініях ліквідусу не проявляються.

¹ Тут і далі концентрацію наведено у % (мол.).

Відомості про характер взаємодії у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ в літературі відсутні.

Аналіз взаємодії в обмежуючих подвійних системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Y}_2\text{O}_3$ [13; 14] та $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ [15] свідчить про їх велику подібність, що зумовлена близькими розмірами іонних радіусів Er (0,881) та Y (0,892) [16]. Це дозволило зробити припущення, що взаємодія у досліджуваній системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ буде подібною до взаємодії у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ і також визначатиметься будовою обмежуючих систем за відсутності потрібних сполук та значних областей розчинності. Тому слід очікувати рівноваг сполук Er_3A_5 , ErA та Er_2A системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ з твердими розчинами F та надструктурою Er_2H_3 системи $\text{HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$, а також вихідними оксидами Al_2O_3 , HfO_2 , Er_2O_3 і фазами на їх основі.

Метою даної роботи є побудова проекції ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника.

Експериментальна частина

Зразки для досліджень готували з порошків Al_2O_3 марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75), HfO_2 марки ГФО-2 з вмістом основної речовини 99,95 % Донецького заводу хімреактивів та Er_2O_3 високої чистоти марки ЭРО-И ОСТ 48-204-81.

Зразки відпалювали у повітрі в печі ШП-1 з силітовими нагрівачами за 1250°C протягом 6 год, потім плавили в установці для високотемпературного диференціального термічного аналізу [17] і відпалювали нижче температури солідусу, встановленої на плавлених зразках, протягом 1 год. Відпалені зразки досліджували методами високотемпературного диференціального термічного аналізу (ВДТА) до 2300°C [17], рентгенофазового (ДРОН-1.5, Cu-K_α -випромінювання, Ni фільтр), кристалооптичного аналізу (МИН-8, високозаломлюючі імерсійні рідини та сплави сірки з селеном) та вивчення мікроструктури (JEOL SUPERPROBE 733). Точність вимірювання показників заломлення за допомогою імерсійних рідин становила $\pm 0,003$, а сплавів — $\pm 0,02$.

Результати та їх обговорення

За результатами досліджень побудовано проекцію поверхні ліквідусу (рис. 2) діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника. Координати

нонваріантних точок системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$, які встановлювали шляхом аналізу мікроструктур сплавів, а також методом ВДТА, наведено у таблиці.

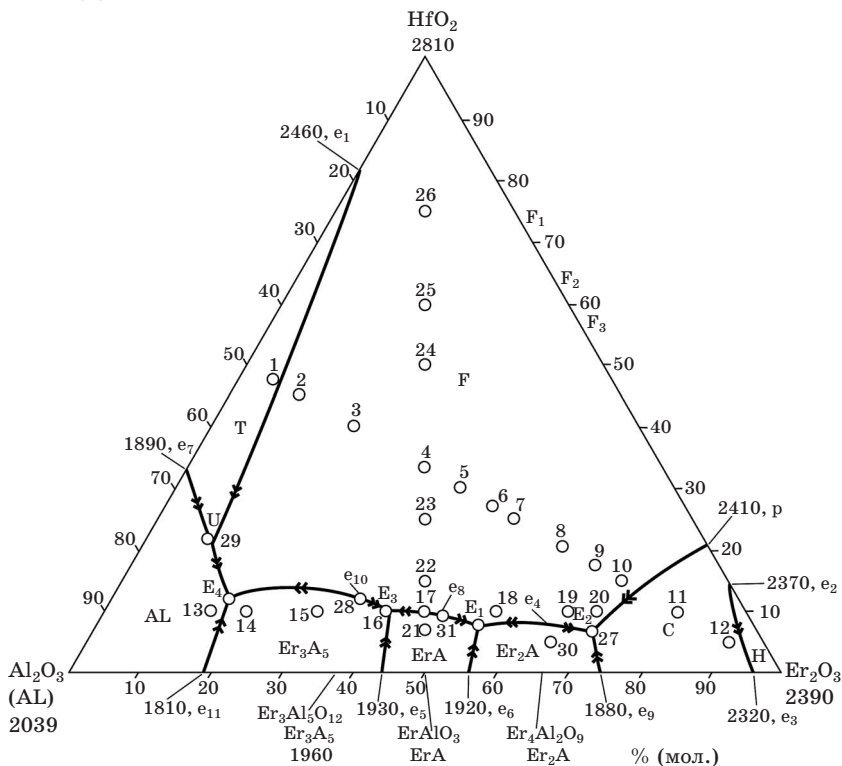


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника:
○ — склади експериментальних сплавів

Таблиця

Координати нонваріантних точок діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$

Точки рівноваги	Температура, °C	Склад, % (мол.)			Нонваріантні рівноваги
		Al_2O_3	HfO_2	Er_2O_3	
e_4	1950	29	8	63	$L \rightleftharpoons \text{Er}_2\text{A} + \text{F}$
e_8	1890	43	9	48	$L \rightleftharpoons \text{ErA} + \text{F}$
E_1	1880	38	8	54	$L \rightleftharpoons \text{ErA} + \text{F} + \text{Er}_2\text{A}$
E_2	1875	23	7	70	$L \rightleftharpoons \text{Er}_2\text{A} + \text{F} + \text{C}$
e_{10}	1855	52	12	36	$L \rightleftharpoons \text{Er}_3\text{A}_5 + \text{F}$
E_3	1835	50	10	40	$L \rightleftharpoons \text{Er}_3\text{A}_5 + \text{F} + \text{ErA}$
U	1780	69	22	9	$L + T \rightleftharpoons \text{F} + \text{AL}$
E_4	1745	71	12	17	$L \rightleftharpoons \text{AL} + \text{F} + \text{Er}_3\text{A}_5$

На рис. 3 показано мікроструктури деяких сплавів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$.

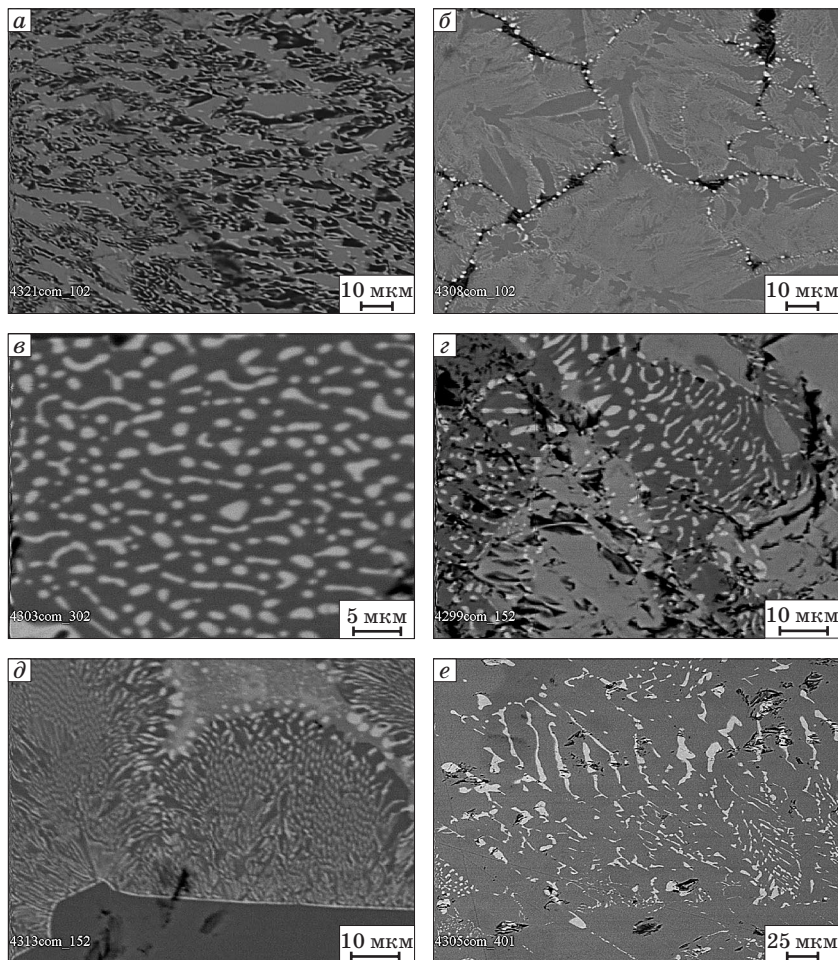


Рис. 3. Мікроструктури деяких сплавів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$:
a — трифазна евтектика $\text{Al}+\text{F}+\text{Er}_3\text{A}_5$ (E_4): сіра фаза — Er_3A_5 , чорна фаза — Al , світла фаза — F ; *б* — трифазна евтектика $\text{Er}_3\text{A}_5+\text{F}+\text{ErA}$ (E_3): сіра фаза — Er_3A_5 , світла фаза — ErA , білі вclusions — фаза F ; *в* — квазіподвійна евтектика e_{10} : світлі вclusions — фаза F , темна матриця — фаза Er_3A_5 ; *г* — трифазна евтектика $\text{ErA}+\text{F}+\text{Er}_2\text{A}$ (E_1): світло-сірі окремі первинні кристали фази Er_2A у трифазній евтектиці (сіра фаза — ErA , світло-сіра фаза — Er_2A , світлі волокна — фаза F); *д* — квазіподвійна евтектика $\text{Er}_2\text{A}+\text{F}$ (e_8): сіра фаза — ErA , світла фаза — F ; *е* — трифазна евтектика $\text{Er}_2\text{A}+\text{F}+\text{C}$ (E_2): світлі дрібні вclusions — фаза F , світлі крупні вclusions — фаза C , темна матриця — фаза Er_2A

З рис. 2 видно, що потрійні сполуки в системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ не утворюються. Поверхня ліквідусу діаграми стану утворена вісьмома полями первинної кристалізації фаз на основі флюоритоподібної (F) та тетрагональної (T) кристалічних модифікацій HfO_2 , H- та C-кристалічних модифікацій Er_2O_3 (H — гексагональна високотемпературна, C — кубічна низькотемпературна структури оксидів РЗМ) та фаз Al_2O_3 (AL), $\text{Er}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Er_3A_5), ErAlO_3 (ErA) та $\text{Er}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Er_2A). Найбільшу частину поверхні ліквідусу займають поля первинної кристалізації фаз F та T на основі сполуки HfO_2 , як найбільш тугоплавкої та термодинамічно стабільної в системі. Вони обмежені загальною огинаючою $e_7\text{UE}_4e_{10}\text{E}_3e_8\text{E}_1e_4\text{E}_2p$ (рис. 2) і розділяються кривою $e_1\text{U}$ трифазної моноваріантної рівноваги ($F \rightleftharpoons T+L$) на два поля: T (огинаюча крива $e_7\text{Ue}_1$) та F (огинаюча крива $e_1\text{UE}_4e_{10}\text{E}_3e_8\text{E}_1e_4\text{E}_2p$).

Координати потрійної трансформаційної (перехідної) точки U ($L+T \rightleftharpoons \text{AL}+F$) (таблиця) визначено напрямком пролягання та перетином ліній моноваріантних рівноваг $e_7\text{U}$ ($L \rightleftharpoons \text{AL}+T$) та $e_1\text{U}$ ($F \rightleftharpoons T+L$). За даними ВДТА температура у точці U становить 1780°C . Координати потрійної евтектичної точки E_4 , в якій проходить нонваріантна конгруентна реакція $L \rightleftharpoons \text{AL}+F+\text{Er}_3\text{A}_5$, визначали аналізом мікроструктур сплавів та за даними ВДТА (1745°C) (таблиця). Мікроструктуру трифазної евтектики E_4 наведено на рис. 3, а її склад — у таблиці. Мікроструктуру трифазної евтектики E_3 наведено на рис. 3, б, а її склад — у таблиці. Температура плавлення цієї евтектики за даними ВДТА становить 1835°C . Координати точки квазіподвійної евтектики e_{10} визначено аналізом мікроструктури відповідного сплаву та ВДТА (таблиця). Температура її плавлення становить 1855°C , мікроструктуру евтектики показано на рис. 3, в. Ця точка є перевальною (сідловинною) і лежить на умовно квазібінарному перерізі $\text{Er}_3\text{A}_5\text{—F}$. Петрографічним дослідженням, а також методом ВДТА встановлено координати потрійної евтектичної точки E_1 (таблиці). Структуру цієї евтектики показано на рис. 3, д, температура її плавлення — 1880°C . Координати квазіподвійної евтектичної точки e_8 (таблиця) визначено аналізом мікроструктури та ВДТА відповідного сплаву.

Мікроструктура трифазної евтектики E_2 (рис. 3, е) являє собою темну матрицю фази Er_2A , в якій знаходяться дрібні кристали фази F та дещо крупніші кристали фази C. Координати квазіподвійної евтектичної точки e_4 визначено петрографічно, а також методом ВДТА (таблиця).

Як показано вище, поверхня ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ утворена вісьмома полями первинної кристалізації фаз на основі F- та T- HfO_2 , H- та C- Er_2O_3 , а також фаз AL, Er_3A_5 , ErA та Er_2A . Рівноважна кристалізація сплавів характеризується чотирма нонваріантними чотирифазними конгруентними процесами при 1880 (E_1), 1875 (E_2), 1835 (E_3), 1745 (E_4) та одним нонваріантним чотирифазним інконгруентним процесом при 1780 °C (U).

Висновки

Уперше побудовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника.

Максимальна температура у вивченій системі становить 2820 °C і відповідає точці плавлення сполуки HfO_2 . Мінімальна температура у системі становить 1745 °C і відповідає трифазній евтектиці $\text{AL+F+Er}_3\text{A}_5$ (E_4). Нових фаз, а також помітних областей твердих розчинів у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ не виявлено. Оскільки кристалізація в системі завершується евтектичними реакціями, це дозволяє реалізувати в матеріалах потрійної системи унікальні властивості T- та F-твердих розчинів на основі HfO_2 у поєднанні із властивостями інших її фаз у вигляді композиційних матеріалів.

Бібліографічний список

1. Лопато Л. М. Система $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ / Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, Г. И. Герасимюк // Изв. АН СССР. Неорган. матер. — 1976. — Т. 12, № 9. — С. 1623—1626.
2. Bertaut F. Etude des combinaisons des oxydes des terres rares avec l'alumine et la galline / F. Bertaut F. Forrat // C. R. Acad. Sci., Paris. — 1956. — Vol. 243, № 17. — P. 1219—1222.
3. Schneider S. J. Solid state reactions involving oxides of trivalent cations / S. J. Schneider, R. S. Roth, J. L. Waring // J. Res. Nat. Bur. Stand. — 1961. — Vol. 65A, № 4. — P. 345—374.
4. Mizuno M. Phase diagrams of the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ho}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Er}_2\text{O}_3$ at high temperatures / M. Mizuno, T. Yamada, T. Nogushi // J. Ceram. Soc. Jap. — 1979. — Vol. 87, № 8. — P. 404—412.
5. Wu P. Coupled thermodynamic-phase diagram assessment of the rare earth oxide-aluminum oxide binary systems / P. Wu, A. D. Pelton // J. Alloys and Comp. — 1992. — № 179. — P. 259—287.
6. Yamane H. Phase transition of rare-earth aluminates ($\text{RE}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) and rare earth gallates / H. Yamane, K. Ogawara, M. Omori, T. Hirai // J. Amer. Ceram. Soc. — 1995. — Vol. 78, № 9. — P. 2385—2390.

7. Лопато Л. М. Полиморфные превращения окислов редкоземельных элементов при высоких температурах / Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, А. Е. Куцевский, С. Г. Тресвятский // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1974. — Т. 10, № 8. — С. 1481—1487.

8. Спиридонов Ф. М. Система $\text{HfO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$ / Ф. М. Спиридонов, Л. Н. Комиссарова // Журн. неорган. химии. — 1970. — Т. 15, № 3. — С. 875—878.

9. Шевченко А. В. Взаимодействие HfO_2 с Y_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 и Lu_2O_3 при высоких температурах / А. В. Шевченко, Л. М. Лопато, И. Е. Кирьякова // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1984. — Т. 20, № 12. — С. 1991—1996.

10. Лопато Л. М. Синтез некоторых цирконатов (гафнатов) РЗЕ / Л. М. Лопато, В. П. Редько, Г. И. Герасимюк, А. В. Шевченко // Порошковая металлургия. — 1990. — № 4. — С. 73—75.

11. Лопато Л. М. Синтез и свойства соединений $\text{M}_4\text{Zr}_3\text{O}_{12}$ и $\text{M}_4\text{Hf}_3\text{O}_{12}$ (М — Р.З.Э.) / Л. М. Лопато, В. П. Редько, Г. И. Герасимюк, А. В. Шевченко // Неорган. материалы. — 1991. — Т. 27, № 8. — С. 1718—1722.

12. Duran P. Phase relations and ordering in the system erbia — hafnia // P. Duran, C. Pascual, J-P. Coutures, S. R. Skaggs // J. Amer. Ceram. Soc. — 1983. — Vol. 66, № 2. — P. 101—106.

13. Лакиза С. Н. Взаимодействие в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ / С. Н. Лакиза, Л. М. Лопато, А. В. Шевченко // Порошковая металлургия. — 1994. — № 9—10. — С. 46—51.

Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$. І ізотермічні перерізи при 1250 та 1650 °С / С. М. Лакиза, Я. С. Тищенко, В. П. Редько, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. — 2008. — № 3/4. — С. 131—141.

15. Лакиза С. М. Діаграма стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Er}_2\text{O}_3$. І. Триангуляція та ізотермічні перерізи діаграми стану при 1250 та 1650 °С / С. М. Лакиза, В. П. Редько, Л. М. Лопато // Порошковая металлургия. — 2006. — № 11/12. — С. 55—64.

16. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Cryst. — 1969. — В. 25, № 5. — P. 924—946.

17. Кочержинский Ю. А. Аппарат для ДТА с температурным датчиком до 2200 °С / Кочержинский Ю. А., Шишкин Е. А., Василенко В. И. // Диагр. сост. мет. систем. — М. : Наука, 1971. — С. 245—249.

Рецензент к. т. н. Криворучко П. П.