

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

Я. С. Тищенко, М. С. Глабай, В. В. Ткач, С. М. Лакиза

Вперше побудовано проекцію поверхні ліквідуса діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника. Максимальна температура у вивченій системі становить 2820 °С і відповідає точці плавлення сполуки HfO_2 , мінімальна — 1670 °С і відповідає трифазній евтектиці $\text{Al}_2\text{O}_3 + F\text{-HfO}_2 + \text{GdAlO}_3$ (E_3). Нових фаз, а також помітних областей твердих розчинів у системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ не виявлено. Оскільки кристалізація в системі завершується евтектичними реакціями, це дозволяє реалізувати в матеріалах потрібної системи унікальні властивості T- та F-твердих розчинів на основі HfO_2 у поєднанні із властивостями інших її фаз у вигляді композиційних матеріалів.

Ключові слова: кераміка, діоксид гафнію, оксид алюмінію, оксид гадолінію, діаграма стану, евтектичні матеріали.

Вступ

Системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—ZrO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ (Ln — лантаноїди, Y) останнім часом привертають увагу дослідників у зв'язку з відкриттям унікальних властивостей спрямовано закристилізованих евтектик (СЗЕ) [1—4]. Матеріали на основі цих евтектик мають високу жаростійкість та жароміцність, що робить їх перспективними для виготовлення деталей газотурбінних двигунів.

Перед матеріалознавцями стоїть завдання розширити перелік систем, в яких утворюються багатокомпонентні евтектики. Досягненням поставленої мети є побудова діаграм стану таких систем, зокрема систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ (Ln — лантаноїди). Крім цього, очікується, що матеріали систем за участі HfO_2 мають вищу температуру плавлення, більш високу хімічну стабільність та нижчий коефіцієнт термічного розширення у порівнянні з цирконійвмісними матеріалами [5].

Мета даної роботи — побудова проекції ліквідуса діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ на площину концентраційного трикутника, що є частиною систематичних досліджень діаграм стану систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ (Ln — лантаноїди, Y).

Огляд літератури

Подвійні обмежуючі системи вивчені досить детально, побудовано їх діаграми стану [6—14] (рис. 1).

Ліквідус діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$ — евтектичного типу з координатами евтектики 33% * HfO_2 , 1890 °С [6]. Нові фази в системі не утворюються. На ліквідусі знайдено також метатектичну точку з координатами 18% Al_2O_3 , 2470 °С, що відповідає нонваріантному процесу фазового перетворення $F \rightleftharpoons T + L$ твердих розчинів на основі HfO_2 з кубічною

* Тут і надалі концентрацію наведено у % (мол.).

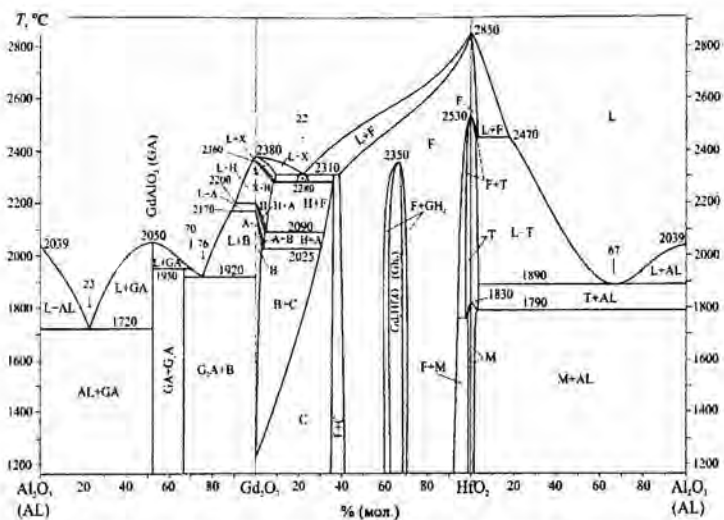


Рис. 1. Подвійні системи, що обмежують потрійну систему $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ [6—14].

структурою типу флюориту (F) у тверді розчини з тетрагональною структурою (T). Фазове перетворення твердих розчинів на основі HfO_2 з тетрагональною структурою (T) у тверді розчини з моноклінною структурою (M) відбувається у твердому стані при 1790°C 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.

Ліквідус діаграми стану системи $\text{HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ — евтектичного типу з координатами евтектики $78\% \text{Gd}_2\text{O}_3$, 2310°C [7, 8]. На основі HfO_2 утворюються широка область твердих розчинів F і вузькі області T- та M-твердих розчинів, ширина яких змінюється з температурою. Розчинність при температурі евтектики у фазі на основі Gd_2O_3 досягає $8\% \text{HfO}_2$ і поступово зменшується для H-, A- і B-модифікацій. Ширина двофазних областей C + X (H, A, B) плавно зменшується до нуля і при 1230°C існує широка область твердих розчинів на основі C- Gd_2O_3 , яка сягає $\approx 35\% \text{HfO}_2$ при 1250°C (рис. 1). Області F- і C-твердих розчинів на основі, відповідно, HfO_2 і Gd_2O_3 розділені неширокою двофазною областю F + C, існування якої впливає із закономірностей зміни діаграм стану в ряду $\text{HfO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$ [8]. Фазові перетворення HfO_2 $F \rightleftharpoons T \rightleftharpoons M$ та Gd_2O_3 $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$ (X — кубічна високотемпературна, H — гексагональна високотемпературна, A — гексагональна низькотемпературна, B — моноклінна структури оксидів РЗМ) відбуваються у твердому стані і на ліквідусі не проявляються. Фазове перетворення $T \rightleftharpoons M$ відбувається за евтектоїдним механізмом при 1760°C . Температури фазових перетворень Gd_2O_3 плавно знижуються в області твердих розчинів і у двофазних областях фіксуються при постійних температурах: 2280°C ($X \rightleftharpoons H$), 2090°C ($H \rightleftharpoons A$), 2025°C ($A \rightleftharpoons B$). В системі на основі кубічної структури типу флюориту утворюється надструктура типу пірохлору $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (GH_2), що має область гомогенності, яка відокремлена від флюоритоподібних твердих розчинів вузькими двофазними областями. Верхня температурна межа стабільності фази GH_2 складає 2350°C .

В системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Gd}_2\text{O}_3$ виявлено дві стабільні сполуки: GdAlO_3 (GA), що плавиться конгруентно при $2050\text{ }^\circ\text{C}$ [4—9] і має при кімнатній температурі ромбічну структуру, та $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (G_2A), яка плавиться інконгруентно ($\text{G}_2\text{A} \rightleftharpoons \text{L} + \text{GA}$) при $1940\text{ }^\circ\text{C}$ [11] та має моноклінну структуру. Сполука GA утворює з фазою Al_2O_3 евтектику з координатами 23% Gd_2O_3 , $1720\text{ }^\circ\text{C}$. Сполука G_2A утворює з фазою Gd_2O_3 евтектику з координатами 76% Gd_2O_3 , $1920\text{ }^\circ\text{C}$. Перитектична точка, яка відповідає складу рідини при інконгруентному плавленні фази G_2A , містить 70% Gd_2O_3 . Фазові перетворення $\text{X} \rightleftharpoons \text{H} \rightleftharpoons \text{A} \rightleftharpoons \text{B}$ Gd_2O_3 відбуваються в присутності рідини при постійних температурах і утворюють на поверхні ліквідуса три метатектичні точки з координатами: $\text{X} \rightleftharpoons \text{H} + \text{L}$ ($2360\text{ }^\circ\text{C}$, 98% Gd_2O_3), $\text{H} \rightleftharpoons \text{A} + \text{L}$ ($2200\text{ }^\circ\text{C}$, 90,5% Gd_2O_3), $\text{A} \rightleftharpoons \text{B} + \text{L}$ ($2170\text{ }^\circ\text{C}$, 89% Gd_2O_3). Сполука GA зазнає фазового перетворення ромбічна \rightleftharpoons ромбоєдрична структура при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ [12], а G_2A — моноклінна \rightleftharpoons моноклінна структура із зміною лінійних розмірів на 0,25% при $1155\text{ }^\circ\text{C}$ [11]. Крім цього, в системі виявлено ще дві сполуки: $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (G_3A_5) з кубічною структурою типу граната, яка одержана при кристалізації стекел, загартованих від високих температур [13, 14], і $\text{GdAl}_{11}\text{O}_{18}$ (G_2A) зі структурою $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, одержаною також загартуванням розплаву [14]. Обидві сполуки є метастабільними. Твердих розчинів на основі компонентів та подвійних сполук в системі не виявлено.

В літературі є окремі дані про діаграму стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$. В роботі [15] наведено результати загартування біляевтектичного розплаву, що має склад 63% $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—}14\%\text{ HfO}_2\text{—}23\%\text{ Gd}_2\text{O}_3$. В результаті плавлення в променевої печі з ксенонною лампою потужністю 10 кВт на мідному поду з водяним охолодженням отримано прозорі склоподібні зразки, які зберігали аморфність до $800\text{ }^\circ\text{C}$, а вище $1000\text{ }^\circ\text{C}$ кристалізувались з утворенням фаз AL, F- Gd_2O_3 та GA. Авторами наведено в роботі [16] частину проекції поверхні ліквідуса діаграми стану системи в області, багатій на Al_2O_3 . Ці дані були використані при побудові проекції поверхні ліквідуса системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ у всьому інтервалі концентрацій.

Експериментальна частина

Зразки для досліджень готували з порошків Al_2O_3 марки ЧДА, $\text{HfO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ марки Ч Донецького заводу хімреактивів та Gd_2O_3 марки ГдО-Г (ГОСТ 48-200-81) Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса).

Зразки відпалювали у повітрі в печі ШП-1 з силітовими нагрівачами при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ впродовж 6 год, потім плавили в установці для високотемпературного диференціального термічного аналізу [17]. Плавлені та відпалені зразки досліджували методами високотемпературного диференціального термічного аналізу (ВДТА) при $2300\text{ }^\circ\text{C}$ [17], рентгенофазового (ДРОН-1,5, CuK_α -випромінювання, Ni-фільтр), кристалооптичного аналізів (МИН-8, високозаломлюючі імерсійні рідини та сплави сірки з селеном) та вивчали їх мікроструктури (JEOL, Superprobe-733). Точність вимірювання показників заломлення за допомогою імерсійних рідин становила $\pm 0,003$, а сплавів — $\pm 0,02$.

Результати досліджень

За результатами досліджень побудовано проекцію поверхні ліквідуса (рис. 2) діаграми стану системи $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$ на площину концентраційного трикутника. В табл. 1 наведено дані про фазовий склад, будову зразків системи $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$, а також показники заломлення первинно закристалізованих фаз. Слід відмітити, що при аналізі сплаву 1 фазу на основі HfO_2 знайдено лише у формі анізотропних зерен моноклінного (М) HfO_2 ($n_g = 2,20$, $n_p = 2,15$) зі слідами фазових перетворень. Це свідчить, що високотемпературна тетрагональна фаза не загартовується і після охолодження, за даними РФА, зразок складається з М- та залишків Т-фази. Далі при описі фазових складових сплавів вказуватимемо високотемпературну Т-фазу. Координати неваріантних точок системи $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$, які встановлювали, аналізуючи мікроструктури сплавів методом поступового наближення, а також методом ВДТА, наведено в табл. 2. Тип неваріантної рівноваги фаз при кристалізації в потрійній системі визначали через відносне розміщення складу фаз, що приймають участь в реакції, а також за напрямком зміни температури попередніх та наступних моноваріантних трифазних процесів кристалізації. Мікроструктури деяких сплавів системи $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$ наведено на рис. 3.

На рис. 2 видно, що потрійні сполуки в системі $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$ не утворюються. Поверхня ліквідуса діаграми стану утворена десятьма полями первинної кристалізації фаз на основі флюоритоподібної та Т-кристалічних модифікацій HfO_2 , Х-, Н-, А-, В- та С-кристалічних моди-

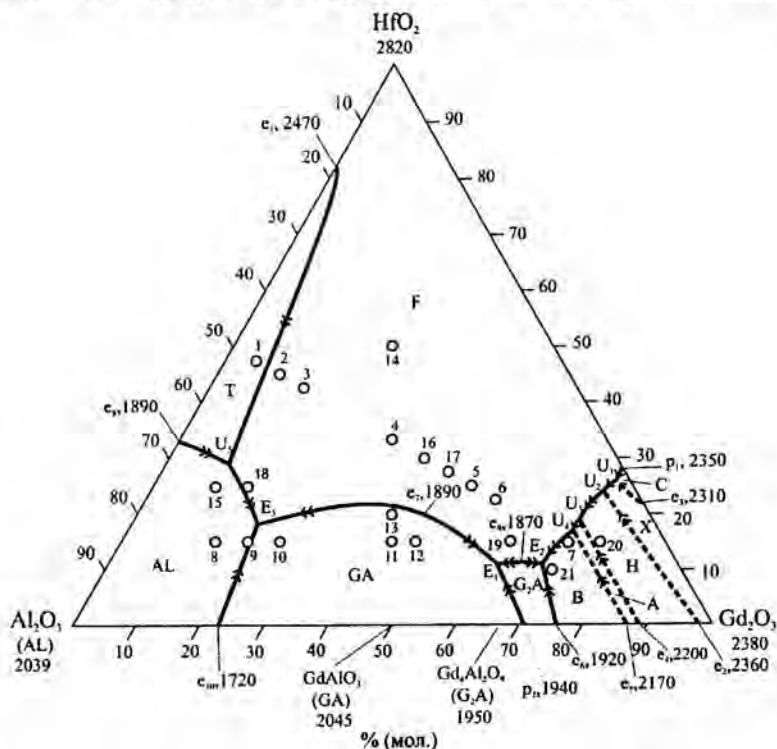


Рис. 2. Проекція поверхні ліквідуса діаграми стану системи $Al_2O_3-HfO_2-Gd_2O_3$ на площину концентраційного трикутника:
 ○ — склади сплавів.

Т а б л и ц я 1. Температури солідуса, фазовий склад та показники заломлення первинних фаз сплавів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$

Номер сплаву	Склад, % (мол.)			Температура солідуса, °C	Фазовий склад зразків	Показники заломлення первинних кристалів
	Al_2O_3	HfO_2	Gd_2O_3			
1	47,5	47,5	5	1785	AL + F	F: $n \approx 2,03$
2	45	45	10	1670	AL + F + GA*	Те саме
3	42,5	42,5	15	1670	AL + F + GA	F: $n \approx 2,05$
4	33,25	33,25	33,5	1670	AL* + F + GA	Те саме
5	25	25	50	1860	GA + F + G_2A	F: $n \approx 2,05$
6	22,5	22,5	55	1860	GA + F + G_2A	Те саме
7	15	15	70	1845	G_2A + F + B	B: $n_p \approx 2,08, n_g \approx 2,10$
8	70	15	15	1670	AL + F + GA	AL: $n_p = 1,754, n_g = 1,767$
9	65	15	20	1670	AL + F + GA	Первинні кристали не виявлено
10	60	15	25	1670	AL + F + GA	GA: $n_p = 2,00, n_g = 2,01$
11	42,5	15	42,5	1670	AL* + F + GA	Те саме
12	38,8	15	46,2	1890	F + GA	Те саме
13	40	20	40	1670	AL* + F + GA	GA: $n_p = 2,00, n_g = 2,01$
14	25	50	25	1670	AL + F + GA	F: $n \approx 2,05$
15	65	25	10	1670	AL + F + GA	AL: $n_p = 1,754, n_g = 1,767$
16	30	30	40	н/в	GA + F	F: $n \approx 2,05$
17	27,5	27,5	45	н/в	GA + F	Те саме
18	60	25	15	1670	AL + F + GA	Первинні кристали не виявлено
19	25	15	60	1860	GA* + F + G_2A	F: $n \approx 2,05$
20	10	15	75	1845	G_2A + F + B	Н/в
21	20	10	70	1845	G_2A + F + B	B: $n_p \approx 2,08, n_g \approx 2,10$

Примітки: н/в — не визначено; * сліди.

фікацій Gd_2O_3 , фаз AL, GA та G_2A . Найбільшу частину поверхні ліквідуса 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 $e_8U_5E_3e_7E_1e_9E_2U_4U_3U_2U_1p_1$ (рис. 2) і розділяються кривою e_1U_5 трифазної моноваріантної рівноваги ($F \rightleftharpoons T + L$). Огинаюча крива поля первинної кристалізації фази T — $e_8U_5e_1$, поля первинної кристалізації фази F — $e_1U_5E_3e_7E_1e_9E_2U_4U_3U_2U_1p_1$.

Первинні кристали анізотропної фази T ($n_p = 2,19, n_g = 2,21$) виявлено у сплаві 1 (рис. 2, табл. 1). Сплав 2 містить первинні ізотропні кристали F-фази ($n = 2,02$) у матриці евтектичного типу, що складається з крупних і дрібних кристалів. Це свідчить, що моноваріантна крива e_1U_5 , яка розділяє поля первинної кристалізації фаз T та F поверхні ліквідуса діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$, проходить між точками 1 та 2. Сплави 2—6, 14 та 16—18 містять первинні кристали фази F (рис. 2, табл. 1), причому їх найменше у сплаві 18, а найбільше — у сплаві 14. Координати перехідної точки U_5 ($L + T \rightleftharpoons AL + F$) визначено за перетином ліній моноваріантних рівноваг e_8U_5 ($L \rightleftharpoons AL + T$) та e_1U_5 ($F \rightleftharpoons T + L$). За даними ВДТА, її темпе-

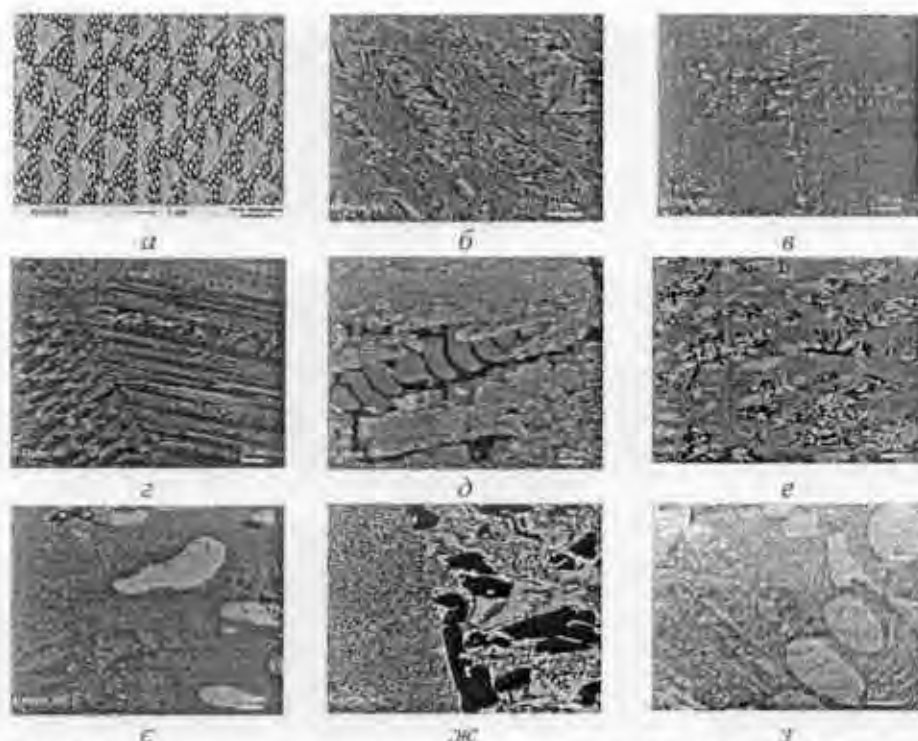


Рис. 3. Мікроструктури деяких сплавів системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$: *а* — трифазна евтектика E_3 : сірі тригранні призми — фаза GA, чорна матриця — фаза AL, світлі дрібні кристали в чорній матриці — фаза F; *б* — сплав 18: моноваріантна евтектика $\text{AL} + \text{F}$ і невеликі області дрібної трифазної евтектики $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$; *в* — трифазна евтектика E_1 : сіра матриця GA, світлі крупні кристали фази G_2A , дрібні білі кристали фази F; *г* — сплав 12, квазіподвійна евтектика e_7 : сіра фаза — GA, світла фаза — F; *д* — сплав 13: сірі первинні кристали фази GA в матриці евтектичної будови; *е* — сплав 21: світлі первинні кристали фази B в матриці евтектичної будови; *ж* — сплав 19: первинні кристали фази F в матриці квазіподвійної евтектики e_9 ; *з* — сплав 8: первинні кристали фази AL в матриці евтектичної будови; *у* — сплав 7: первинні кристали фази B в матриці евтектичної будови.

ратура становить 1785°C . Координати потрібної евтектичної точки E_3 , в якій проходить неваріантна конгруентна реакція $\text{L} \rightleftharpoons \text{AL} + \text{F} + \text{GA}$, встановили, аналізуючи мікроструктури сплавів та за даними ВДТА (1670°C (табл. 2)). Мікроструктуру потрібної евтектики E_3 наведено на рис. 2, *а*. Розташування кривої U_3E_3 ($\text{L} \rightleftharpoons \text{AL} + \text{F}$) визначається за мікроструктурами сплавів 15 та 18, а також координатами неваріантних точок U_3 та E_3 , знайденими раніше. У сплаві 15 виявлено первинні кристали фази AL, а в сплаві 18 первинних кристалів не виявлено (рис. 2, *б*). Отже, моноваріантна крива U_3E_3 проходить через склад сплаву 18. Розташування кривої $E_3e_7E_1$ моноваріантної рівноваги $\text{L} \rightleftharpoons \text{GA} + \text{F}$, котра розмежує поля первинної кристалізації фаз F та GA, визначено за структурами сплавів 10—13 (табл. 1) та координатами потрібних евтектичних точок E_3 (табл. 2, рис. 2, *а*), E_1 ($\text{L} \rightleftharpoons \text{GA} + \text{F} + \text{G}_2\text{A}$) та квазіподвійної евтектики e_7 ($\text{L} \rightleftharpoons \text{GA} + \text{F}$) (табл. 2). Мікроструктуру трифазної евтектики E_1 наведено на рис. 2, *в*, а її склад — у табл. 2. Температура

Т а б л и ц я 2. Координати неінваріантних точок діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$

Точки рівноваги	Температура, °С	Склад, % (мол.)			Неінваріантні рівноваги
		Al_2O_3	HfO_2	Gd_2O_3	
U_1	2290*	2*	26*	72*	$L + C \rightleftharpoons F + X$
U_2	2215*	5*	24*	71*	$L + X \rightleftharpoons F + H$
U_3	2040*	11*	19*	70*	$L + H \rightleftharpoons F + A$
U_4	1940*	17*	13*	70*	$L + A \rightleftharpoons F + B$
e_7	1890*	35*	20*	45*	$L \rightleftharpoons GA + F$
e_9	1870*	24*	12*	64*	$L \rightleftharpoons G_2A + F$
E_1	1860	28	11	61	$L \rightleftharpoons GA + F + G_2A$
E_2	1845	21	11	68	$L \rightleftharpoons G_2A + F + B$
U_5	1785	61	29	10	$L + T \rightleftharpoons AL + F$
E_3	1670	62	18	20	$L \rightleftharpoons AL + F + GA$

*Температура та склад вказані орієнтовно.

плавлення цієї евтектики, за даними ВДТА, становить 1860 °С. Координати точки квазіподвійної евтектики e_7 знайдено за аналізом мікроструктур сплавів 12 та 17 та ВДТА (табл. 2). Температура плавлення становить 1890 °С, мікроструктуру евтектики наведено на рис. 2, з. Ця точка є перевальною (сідловинною) і лежить на умовно квазібінарному перерізі $GA\text{—}GH_2$. Структура сплавів 10—13 складається з невеликої кількості первинних кристалів фази GA у матриці з евтектичною структурою (рис. 2, д). Отже, крива $E_3e_7E_1$ моноваріантної рівноваги $L \rightleftharpoons GA + F$ проходить вище складів сплавів 10—13. Положення кривої $E_1e_9E_2$ моноваріантної рівноваги $L \rightleftharpoons G_2A + F$, що розділяє поля первинної кристалізації фаз F та G_2A , визначено за координатами квазіподвійної евтектики e_7 ($L \rightleftharpoons Gd_2A + F$) та потрійних евтектичних точок E_1 і E_2 . Координати E_1 вже знайдено раніше (табл. 2). Петрографічно, а також методом ВДТА встановлено координати потрійної евтектичної точки E_2 (табл. 2). Структуру цієї евтектики разом з первинними кристалами фази B показано на рис. 2, е. Координати квазіподвійної евтектичної точки e_9 визначено за правилами зображення фазових рівноваг у потрійних системах [18] і наведено в табл. 2. Структура цієї евтектики разом з окремими первинними кристалами фази F показана на рис. 2, є. Фаза F перебуває в рівновазі з фазами T , AL , GA , G_2A , B , A , H , X та C .

Другу за величиною частину поверхні ліквідуса займає поле первинної кристалізації фази GA , яке обмежене складною огинаючою кривою моноваріантних рівноваг $e_{10}E_3e_7E_1p_2$ (див. рис. 1). Розташування кривої $E_3e_7E_1$ вже визначено раніше. Положення кривої $e_{10}E_3$ встановлено за координатами двофазної евтектики $AL + GA$ (точка e_{10}) в подвійній обмежувачій системі $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Gd}_2\text{O}_3$, точки E_3 , що визначені раніше, а також структурами сплавів 8—10. Якщо сплави 8 та 9 містили первинні

кристали фази AL в матрицях евтектичної будови (рис. 2, ж), то сплав 10 — первинні кристали фази GA в такій же матриці. Тому крива $e_{10}E_3$ проходить між складами точок 9 та 10 ближче до точки 9, де первинної фази менше. Розташування кривої E_1p_2 знайдено за координатами точок перитектики p_2 в подвійній обмежуючій системі $Al_2O_3—Gd_2O_3$ та трифазної евтектики E_1 , які визначено раніше. Фаза GA перебуває в рівновазі з фазами AL, F та G_2A .

Поле первинної кристалізації фази AL $e_8U_5E_3e_{10}$ обмежене складною огинаючою кривою, що складається з кривих e_8U_5 , U_5E_3 та E_3e_{10} моноваріантних рівноваг, положення яких описано раніше.

В куті Gd_2O_3 розташовано поле первинної кристалізації фаз на основі Gd_2O_3 (див. рис. 1). Воно обмежене огинаючою $e_6E_2U_4U_3U_2U_1p_1$ і поділене моноваріантними кривими e_5U_4 , e_4U_3 , e_2U_2 і e_3U_1 на п'ять частин, що відповідають полям первинної кристалізації, відповідно, B, A, H, X і C фаз на основі Gd_2O_3 . Наявність цих п'яти полів зумовлено присутністю ліній первинної кристалізації цих фаз у подвійній обмежуючій системі $Al_2O_3—Gd_2O_3$. Вздовж вказаних кривих проходять моноваріантні процеси $L + A \rightleftharpoons B$, $L + H \rightleftharpoons A$, $L + X \rightleftharpoons H$ та $L \rightleftharpoons X + C$. Положення моноваріантної кривої e_6E_2 визначено за координатами точок e_6 та E_2 , перша з яких задана будовою подвійної обмежуючої системи $Al_2O_3—Gd_2O_3$ і є двофазною евтектикою $G_2A + B$, а координати другої знайдено раніше. Розташування моноваріантних кривих $E_2U_4U_3U_2U_1p_1$ встановлено за координатами точки p_1 подвійної обмежуючої системи $HfO_2—Gd_2O_3$, точки E_2 та фазовим складом сплаву 7 (рис. 2, з), що містить первинні кристали фази B (рис. 2, е). Слід відмітити, що положення кривих e_5U_4 , e_4U_3 , e_2U_2 , e_3U_1 , а також точок $U_4U_3U_2U_1$ визначено орієнтовно, оскільки високотемпературні форми фаз C, X, H, A та B не загартовуються і встановити координати відповідних полів первинної кристалізації неможливо.

Найменше поле первинної кристалізації — поле фази G_2A . Воно обмежене складною огинаючою кривою моноваріантних рівноваг $p_2E_1e_9E_2e_6$, положення яких визначено раніше. Фаза G_2A перебуває в рівновазі з фазами GA, F та B (див. рис. 1).

Висновки

Вперше побудовано проекцію поверхні ліквідуса діаграми стану системи $Al_2O_3—HfO_2—Gd_2O_3$ на площину концентраційного трикутника.

Максимальна температура у вивченій системі становить $2820\text{ }^\circ\text{C}$ і відповідає точці плавлення сполуки HfO_2 , мінімальна — $1670\text{ }^\circ\text{C}$ і відповідає трифазній евтектиці $AL + F + GA$ (E_3). Нових фаз, а також помітних областей твердих розчинів у системі $Al_2O_3—HfO_2—Gd_2O_3$ не виявлено. Відсутність в досліджених системах потрібних сполук та значних областей потрібних твердих розчинів у сукупності з переважно евтектичним характером взаємодії фаз дозволяє одержувати композиційні матеріали та в кожному конкретному випадку визначити методи їх одержання. Це, перш за все, високотемпературні конструкційні композиційні матеріали на основі спрямовано закристалізованих квазіподвійних та трифазних евтектик, матеріали для багатофазних теплозахисних покриттів, а також матеріали для твердих електролітів (ТОПЕ, датчики кисню і т. п.).

1. *Lee J. H.* Growth and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary eutectic fibers / [J. H. Lee, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Y. Waku] // *J. Cryst. Growth.* — 2001. — 231, No. 1—2. — P. 115—120.
2. *Waku Y.* A novel oxide composite reinforced with a ductile phase for very high temperature structural materials / [Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani, K. Shimizu] // *Mat. Res. Innovat.* — 2001. — 2, No. 2. — P. 94—100.
3. *Waku Y.* Temperature dependence of flexural strength and microstructure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}/\text{ZrO}_2$ ternary melt growth composites / [Y. Waku, S. Sakata, A. Mitani et al.] // *J. Mater. Sci.* — 2002. — 37, No. 14. — P. 2975—2982.
4. *Murayama Y.* High-temperature strength of directionally solidified $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{YAG}/\text{ZrO}_2$ eutectic composite / [Y. Murayama, S. Hanada, J. H. Lee et al.] // *Mater. Sci. Forum.* — 2005. — 475—479. — P. 1295—1300.
5. *Лопато Л. М.* Плавление и диспергирование оксидных материалов в “холодном” тигле и в печах с концентрированным лучистым нагревом / [Л. М. Лопато, А. В. Шевченко, А. А. Фролов, В. П. Редько] // *Порошковая металлургия.* — 2005. — № 7/8. — С. 36—42.
6. *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. материалы.* — 1976. — 12, № 9. — С. 1623—1626.
7. *Duran P.* Phase relationships in the hafnia-gadolinia system // *Ceramurg. Int.* — 1977. — 3, No. 4. — P. 137—140.
8. *Шевченко А. В.* Системы HfO_2 с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах / А. В. Шевченко, Л. М. Лопато, Л. В. Назаренко // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* — 1984. — 20, № 11. — С. 1862—1866.
9. *Будников П. П.* Изучение систем $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ / П. П. Будников, В. И. Кушаковский, В. С. Белеванцев // *Докл. АН СССР.* — 1965. — 165, № 5. — С. 1075—1077.
10. *Mizuno M.* Phase diagrams of the systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Eu}_2\text{O}_3$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Gd}_2\text{O}_3$ at high temperatures / M. Mizuno, T. Yamada, T. Noguchi // *J. Ceram. Soc. Jap.* — 1977. — 85, No. 11. — P. 543—549.
11. *Gervais M.* Solid phase transformation and melting of the compounds $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Ln = Gd, Dy, Y) / M. Gervais, A. Douy // *Mater. Sci. Eng.* — 1996. — B38, No. 1—2. — P. 118—121.
12. *Coutures J.* Etude par rayons X a haute temperature des transformations polymorphiques des perovskites LnAlO_3 (Ln = element lanthanidique) / J. Coutures, J. P. Coutures // *J. Solid State Chem.* — 1984. — 52, No. 2. — P. 95—100.
13. *Shishido T.* $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phase obtained by crystallization of amorphous $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—}5/3\text{Al}_2\text{O}_3$ / T. Shishido, K. Okamura, S. Yajima // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1978. — 61, No. 7—8. — P. 373—375.
14. *Матюшенко Н. Н.* Кристаллическая структура и некоторые свойства алумината гадолиния $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ / [Н. Н. Матюшенко, Э. П. Шевякова, Е. В. Лифшиц и др.] // *Журн. неорган. химии.* — 1985. — 30, № 7. — С. 1654—1657.
15. *Araki S.* Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic composition in $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3\text{—GdAlO}_3$ system / S. Araki, M. Yoshimura // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2006. — 26, No. 15. — P. 3295—3299.
16. *Лакиза С. М.* Поверхня лквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ в області, що багата на Al_2O_3 / [С. М. Лакиза, Л. М. Лопато, Я. С. Тищенко, В. В. Ткач] // *Доп. НАН України.* — 2007. — № 7. — С. 103—108.
17. *Кочержинский Ю. А.* Апарат для ДТА с температурным датчиком до 2200 °С / Ю. А. Кочержинский, Е. А. Шишкин, В. И. Василенко // *Диаграммы состояния металлических систем.* — М. : Наука, 1971. — С. 245—249.
18. *Аносов В. Я.* Основные начала физико-химического анализа / В. Я. Аносов, С. А. Погодин. — М.—Л. : Изд-во АН СССР, 1947. — 876 с.

Поверхность ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$

Я. С. Тищенко, М. С. Глабай, В. В. Ткач, С. Н. Лакиза

Впервые построена проекция поверхности ликвидуса диаграммы состояния системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ на плоскость концентрационного треугольника. Максимальная температура в изученной системе составляет 2820 °С и соответствует точке плавления соединения HfO_2 , минимальная — 1670 °С и соответствует трехфазной эвтектике $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F-HfO}_2 + \text{GdAlO}_3$ (E_3). Новых фаз, а также заметных областей твердых растворов в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ не обнаружено. Поскольку кристаллизация в системе завершается эвтектическими реакциями, это позволяет реализовать в материалах тройной системы уникальные свойства T- и F-твердых растворов на основе HfO_2 в сочетании со свойствами других ее фаз в виде композиционных материалов.

Ключевые слова: керамика, диоксид гафния, оксид алюминия, оксид гадолиния, диаграмма состояния, эвтектические материалы.

Liquidus surface for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ phase diagram

S. Tyshchenko, M. S. Glabay, V. V. Tkach, S. M. Lakiza

The liquidus surface for the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ phase diagram was constructed for the first time. The maximum temperature in the system is 2820 °C and it corresponds to the melting point of HfO_2 compound. The minimum temperature in the system is 1670 °C and it corresponds to three-phase eutectic $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{F-HfO}_2 + \text{GdAlO}_3$ (E_3). New phases and remarkable regions of solid solutions were not found in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ system. Since crystallization in the system finishes in eutectic reactions, it allows realizing in these materials unique properties of ternary T- and F- HfO_2 -based solid solutions combined with properties of other phases.

Keywords: ceramics, hafnia, alumina, gadolinia, phase diagram, eutectic materials.