

9. Maier C. U., Specht M., Bilger G. Hydrogen evolution on platinum-coated *p*-silicon photocathodes // Internat. J. of Hydrogen Energy. – 1996. – **21**, No 10. – P. 859–864.
10. Vijn A. K., Belanger G., Jacques R. Electrochemical reactions of iron silicide surfaces in sulphuric acid // Materials Chemistry and Physics. – 1988. – **20**, No 6. – P. 529–538.
11. Чиржин А. Д., Лавренко В. А., Панасюк А. Д. и др. Формирование оксидных нанопленок на поверхности дисилицидов титана, молибдена и вольфрама при анодной поляризации // Доп. НАН України. – 2006. – № 12. – С. 96–101.
12. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия. – Москва: Высш. шк., 1975. – 586 с.
13. Лавренко В. А., Мельник В. М., Ягупольская Л. Н. и др. Изучение с помощью циклотронного резонанса разряда водородных ионов на металлах и роль этой стадии в процессе электролитического выделения водорода // Докл. АН СССР. – 1973. – **213**, № 1. – С. 126–128.
14. Робертс М., Макки Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. – Москва: Мир, 1981. – 539 с.
15. Фоменко В. С., Подчерняева И. А. Эмиссионные и адсорбционные свойства веществ и материалов. – Москва: Атомиздат, 1975. – 320 с.

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

Поступило в редакцию 26.12.2006

УДК 546-31:621:832:662

© 2007

С. М. Лакиза, Л. М. Лопато, Я. С. Тищенко, В. В. Ткач

## Поверхня ліквідусу діаграми стану системи $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$ в області, що багата на $\text{Al}_2\text{O}_3$

(Представлено академіком НАН України С. О. Фірстовим)

*A liquidus surface for the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -rich corner of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$  system is constructed. No ternary compounds were found in the system under study. The ternary transformation point and the ternary eutectic point are discovered. The ternary eutectic  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—GdAlO}_3\text{—F—HfO}_2$  exhibits the cooperative phase growing mechanism which allows one to obtain composite materials by the method of eutectic directional solidification.*

Вивчення систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$  (Ln — лантаноїди, Y) є актуальним, оскільки матеріали на основі  $\text{HfO}_2$  мають вищу температуру плавлення, більш високу хімічну стабільність та нижчий коефіцієнт термічного розширення у порівнянні з цирконієвмісними матеріалами [1].

Подвійні обмежуючі системи вивчено детально у роботах [2–10]. Ліквідус діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2$  — евтектичного типу з координатами евтектики 33%\*  $\text{HfO}_2$ , 1890 °С [2]. Нові фази в системі не утворюються. На ліквідусі знаходиться також метатектична точка з координатами 18%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 2470 °С, що відтворює нонваріантний процес фазового перетворення  $F \rightleftharpoons T + \text{рідина}$  (L) твердих розчинів на основі  $\text{HfO}_2$  з кубічною структурою типу флюориту (F) у тверді розчини з тетрагональною структурою (T). Фазове перетворення твердих розчинів на основі  $\text{HfO}_2$  з тетрагональною структурою у тверді розчини з моноклінною структурою (M) відбувається у твердому стані при 1790 °С за евтектоїдним

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

механізмом  $T \rightleftharpoons M + \text{Al}_2\text{O}_3$  (AL). Розчинність на основі фази  $\text{Al}_2\text{O}_3$  практично відсутня. На основі фази  $\text{HfO}_2$  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 [3, 4]. На основі фази  $\text{HfO}_2$  утворюються широкі області твердих розчинів з флюоритоподібною кубічною, тетрагональною та моноклінною структурами, ширина яких змінюється із зміною температури. На основі  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  розчинність при температурі евтектики досягає 8%  $\text{HfO}_2$ . Фазові перетворення  $\text{HfO}_2$   $F \rightleftharpoons T \rightleftharpoons M$  та  $\text{Gd}_2\text{O}_3$   $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$  ( $X$  — кубічна високотемпературна,  $H$  — гексагональна високо-температурна,  $A$  — гексагональна низькотемпературна,  $B$  — моноклінна структури оксидів рідкісноземельних металів (РЗМ)) відбуваються у твердому стані і на ліквідусі не проявляються. Фазове перетворення  $T \rightleftharpoons M$  відбувається за евтектоїдним механізмом. Температури фазових перетворень  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  плавно знижуються в області твердих розчинів, у двофазних областях відбуваються при постійних температурах: 2280 °C ( $X \rightleftharpoons H$ ), 2090 °C ( $H \rightleftharpoons A$ ), 2025 °C ( $A \rightleftharpoons B$ ). У системі на основі кубічної структури типу флюориту утворюється надструктура типу пірохлору  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\text{G}_2\text{H}$ ), що має область гомогенності, яка відокремлена від флюоритоподібних твердих розчинів  $F$  вузькими двофазовими областями. Верхня температурна межа стабільності фази  $\text{G}_2\text{H}$  складає 2350 °C.

У системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Gd}_2\text{O}_3$  виявлено дві стабільні сполуки:  $\text{GdAlO}_3$  (GA), що плавиться конгруентно при 2069 °C [5–10] і має при кімнатній температурі ромбічну структуру, та  $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  ( $\text{G}_2\text{A}$ ), що плавиться інконгруентно ( $\text{G}_2\text{A} \rightleftharpoons L + \text{GA}$ ) при 1950 °C [7] та має моноклінну структуру. Сполука GA утворює з фазою  $\text{Al}_2\text{O}_3$  евтектику з координатами 23%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 1720 °C. Сполука  $\text{G}_2\text{A}$  утворює з фазою  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  евтектику з координатами 76%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ , 1920 °C. Перитектична точка, яка відповідає складу рідини при інконгруентному плавленні фази  $\text{G}_2\text{A}$ , містить 70%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Фазові перетворення  $X \rightleftharpoons H \rightleftharpoons A \rightleftharpoons B$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$  відбуваються в присутності рідини при постійних температурах і утворюють на поверхні ліквідусу три метатектичні точки з координатами:  $X \rightleftharpoons H + L$  (2360 °C, 98%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ),  $H \rightleftharpoons A + L$  (2200 °C, 90,5%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ),  $A \rightleftharpoons B + L$  (2170 °C, 89%  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ). Сполука GA зазнає фазового перетворення ромбічна  $\rightleftharpoons$  ромбоєдрична структура при 1700 °C [8], а  $\text{G}_2\text{A}$  — моноклінна  $\rightleftharpoons$  моноклінна структура зі зміною лінійних розмірів на 0,25% при 1155 °C [7]. Крім цього, в системі виявлено ще дві сполуки:  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  ( $\text{G}_3\text{A}_5$ ) з кубічною структурою типу гранату, яку одержано при кристалізації стекел, загартованих від високих температур [9, 10], і  $\text{GdAl}_{11}\text{O}_{18}$  ( $\text{G}_2\text{A}$ ) із структурою  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , одержаної також загартуванням розплаву [10]. Обидві сполуки є метастабільними. Твердих розчинів на основі компонентів та подвійних сполук у системі не виявлено.

В літературі відсутні дані про діаграму стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ . У роботі [11] наведено результати загартування сплаву 63%  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}14\%$   $\text{HfO}_2\text{--}23\%$   $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . В результаті плавки в променевій печі з 10 кВт ксеноновою лампою на мідному поду з водяним охолодженням було отримано прозорі склоподібні зразки, які зберігали аморфність до 800 °C, а понад 1000 °C кристалізувались з утворенням фаз AL,  $F\text{--Gd}_2\text{O}_3$  та GA.

Зразки для досліджень готували з порошків  $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки ЧДА (ТУ 6-09-426-75),  $\text{HfO}_2$  марки ГФО-2 з вмістом основної речовини 99,9% Донецького заводу хімреактивів та  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  марки ГдО-Г (ГОСТ 48–200–81) Дослідного заводу Фізико-хімічного інституту НАН України (м. Одеса). Порошки змішували в агатовій ступці в середовищі етанолу, пресували в таблетки діаметром і заввишки 5 мм. Склади зразків для дослідження вибирали цілеспрямовано, виходячи з результатів дослідження поверхні ліквідусу системи-аналога  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$  [12] та результатів роботи [11]. Було вибрано чотири зразки, склад

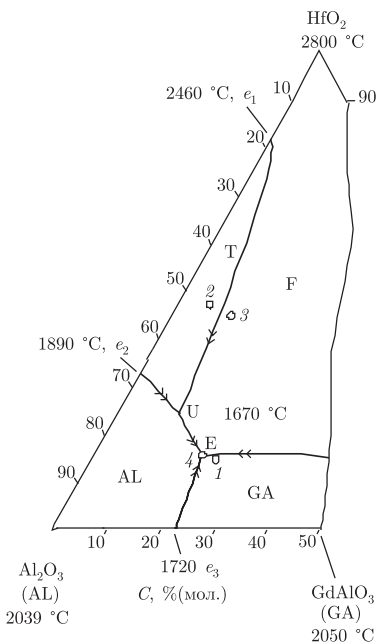


Рис. 1. Проекція поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$  в області, що багата на  $\text{Al}_2\text{O}_3$

яких наведено в табл. 1. Зразки плавлять в установці для високотемпературного диференційного термічного аналізу (ДТА) у середовищі водню в молібденових тиглях [13].

Для аналізу плавлених зразків використовували методи фізико-хімічного аналізу: вивчення мікроструктури (JEOJ-Supergrobo 763), рентгенофазовий аналіз (РФА) на установці ДРОН-1.5 ( $\text{CuK}_\alpha$ -випромінювання, Ni — фільтр), ДТА до 2500 °C [13], а також метод петрографії (“МИН-8”).

На підставі експерименту, а також даних літератури, побудовано проекцію поверхні ліквідусу діаграми стану системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$  в області, що багата на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). У вивченому діапазоні концентрацій проекція поверхні ліквідусу представлена чотирма полями первинної кристалізації фаз: AL, GA, F й T, розділених кривими кристалізації моноваріантних евтектик.

Найбільшу частину поверхні ліквідусу займає поле первинної кристалізації фази  $\text{HfO}_2$ , як самої тугоплавкої та термодинамічно стабільної в системі. Поле поділене лінією  $e_1U$  трифазової моноваріантної рівноваги  $F \leftrightarrow T + L$  на два поля первинної кристалізації фаз F і T (див. рис. 1). За даними петрографії, сплав 1 містить первинні кристали фази T у матриці евтектичної структури, а сплав 2 — первинні кристали фази F також у матриці евтектичної

Таблиця 1. Фазовий склад та показники заломлення первинних кристалів зразків системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--HfO}_2\text{--Gd}_2\text{O}_3$ , за даними рентгенофазового аналізу та петрографії

Номер зразка	Склад, %			Фазовий склад	Показники заломлення первинних кристалів
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{HfO}_2$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$		
1	63	14	23	$\text{GA}^* + \text{AL} + \text{F}$	$\text{GA}: n_p = 2,00; 1,99 < n_g > 2,01$
2	47,5	47,5	5	$\text{T}^* + \text{AL} + \text{GA}$	$\text{T}: n_p = 2,08, n_g \geq 2,14$
3	45	45	10	$\text{F}^* + \text{AL} + \text{GA}$	$\text{F}: 2,10 < n < 2,14$
4	64	16	20	$\text{F}^* + \text{AL} + \text{GA}$	Первинні кристали не виявлено

\* Фази кристалізуються першими. \* Молярну концентрацію наведено у %.

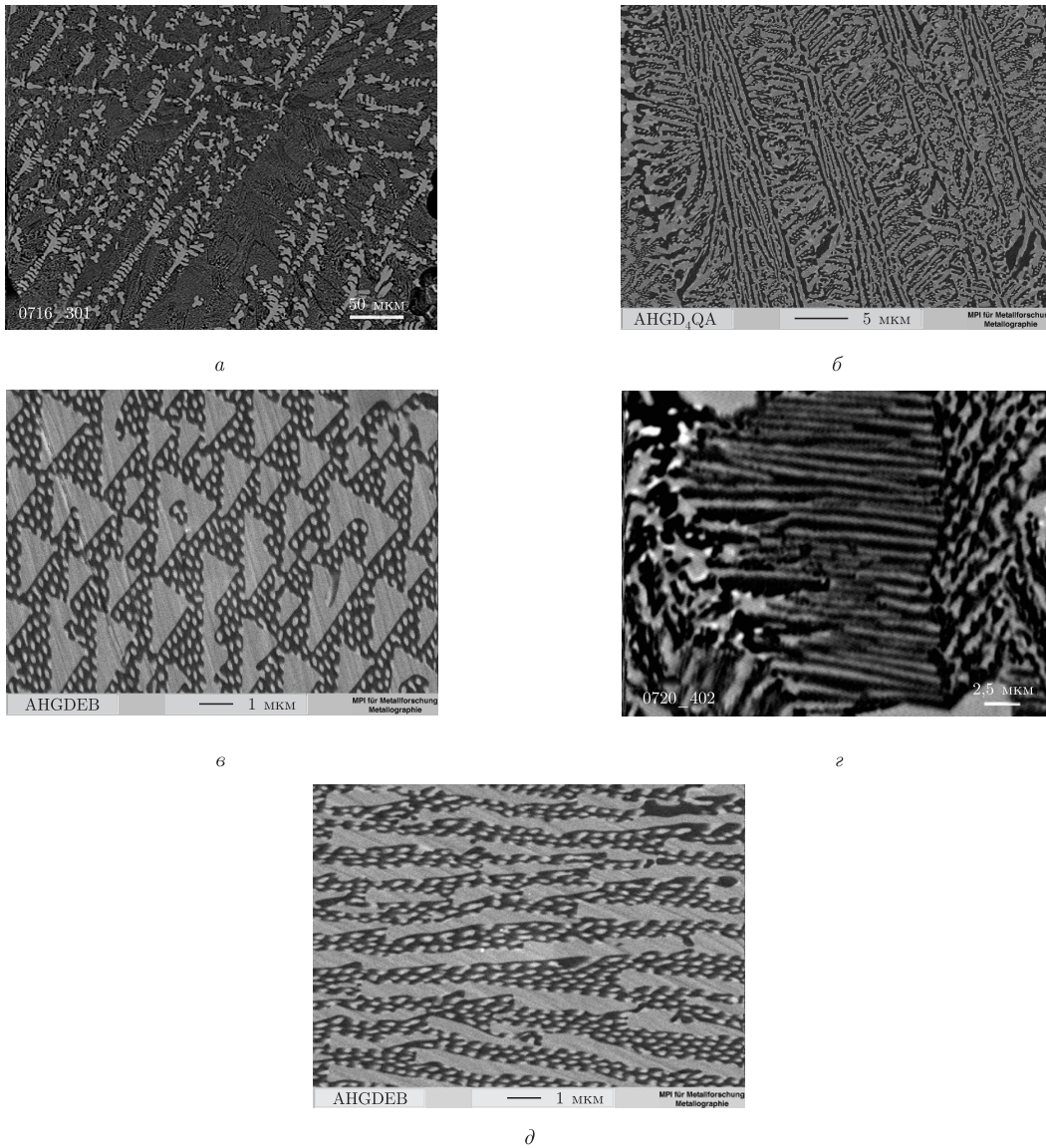


Рис. 2. Мікроструктури деяких сплавів системи  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-HfO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ : *a* – сплав 1, світлі первинні дендрити GA-фази у матриці потрійної евтектики  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$ ; *б* – колонійна структура потрійної евтектики  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$ ; *в* – досконала структура потрійної евтектики  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$ , GA-фаза (сіра), Al-фаза (темна), F-фаза (світлі включення в темну фазу); *г* – будова колонії потрійної евтектики (у центрі): призматичні кристали GA-фази (сіра) у матриці AL (темна), армованій світлими волокнами F; *д* – будова евтектичного пакету  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$ : GA-фаза (сіра), AL-фаза (темна), F-фаза (світлі включення в темну фазу)

структури. Тому моноваріантна крива  $e_1U$  проходить між складами точок 1 та 2. У дослідженій області концентрацій на поверхні ліквідусу виявлено дві потрійні нонваріантні точки: евтектичну E, в якій проходить чотирифазовий конгруентний процес  $L \rightleftharpoons \text{AL} + \text{F} + \text{GA}$  при  $1670^\circ\text{C}$ , та перитектичну U, в якій проходить чотирифазовий інконгруентний перехідний процес з участю рідини  $L + T \rightleftharpoons \text{F} + \text{AL}$ , температуру якого не встановлено.

На рис. 2 зображено мікроструктури зразків 1 та 4. З мікрофото *a* видно світлі первинні кристали GA-фази в матриці евтектичної структури, що збігається з даними петрографії. Це свідчить про відхилення складу зразка 1 від евтектичного. Відкоригований склад по-

тріюї евтектики (зразок 4) наведено в табл. 1. Загальний вигляд цієї евтектики ілюструє мікрофото *б*, з якого чітко видно колонійну структуру з огрубінням фаз на границях колоній. Витягнута форма колоній свідчить про здатність цієї евтектики до кооперативного росту, що, в свою чергу, відкриває можливість для одержання матеріалів направленою кристалізацією. Мікрофото *в* ілюструє фрагмент досконалої евтектичної структури, в якому світла тригранна GA-фаза знаходиться в темній матриці корунду  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яка, пронизана (армована) тонкими (до 0,2 мкм) волокнами F-фази. З мікрофото *г* видно три евтектичні колонії в різній орієнтації. Колонії в центрі рисунка *г*, а також у *в*, свідчать, що евтектика  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$  складається з тригранних призм GA-фази в матриці  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , пронизаної нановолокнами F-фази. Будову евтектичного пакета  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$  в іншій орієнтації показано на мікрофото *д*. Виходячи з отриманих зображень, можна запропонувати такий механізм росту цієї потрійної евтектики. При наявності плоскофронтального росту першими в розплав проростають кристали GA-фази у вигляді призматичних стрижнів. У проміжках між призмами GA-фази з деяким запізненням кристалізується корундова матриця разом з волокнистими кристалами повністю стабілізованого  $\text{HfO}_2$  зі структурою типу флюориту. Запропонований механізм росту потрійної евтектики  $\text{AL} + \text{F} + \text{GA}$  збігається з одним із трьох механізмів росту, запропонованих авторами [14].

Таким чином, встановлено характер взаємодії в системі  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—HfO}_2\text{—Gd}_2\text{O}_3$  в області, що багата на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Потрійних сполук у цій частині системи не виявлено, що узгоджується з даними про взаємодію в інших системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Zr(Hf)O}_2\text{—Ln}_2\text{O}_3$  (Ln — лантанойди). Виявлено дві нонваріантні точки, в одній з яких відбувається інконгруентна перехідна реакція з участю рідини (U), а в другій — конгруентна евтектична реакція E, яка закінчується кристалізацією трьох фаз AL, F й GA. Уточнено склад цієї евтектики, який дещо відрізняється від встановленого в роботі [11]. Запропоновано механізм кристалізації потрійної евтектики. Характер її кристалізації свідчить про реалізацію в ній механізму спряженого росту фаз, що відкриває перспективу одержання композиційних евтектичних матеріалів методом спрямованої кристалізації.

1. Лопато Л. М., Шевченко А. В., Фролов А. А., Редько В. П. Плавление и диспергирование оксидных материалов в “холодном” тигле и в печах с концентрированным лучистым нагревом // Порошк. металлургия. – 2005. – № 7./8. – С. 36–42.
2. Лопато Л. М., Шевченко А. В., Герасимюк Г. И. Система  $\text{HfO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$  // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1976. – 12, № 9. – С. 1623–1626.
3. Duran P. Phase relationships in the hafnia-gadolinia system // Ceramurg. Int. – 1977. – 3, No 4. – P. 137–140.
4. Шевченко А. В., Лопато Л. М., Назаренко Л. В. Системы  $\text{HfO}_2$  с оксидами самария, гадолиния, тербия и диспрозия при высоких температурах // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1984. – 20, № 11. – С. 1862–1866.
5. Будников П. П., Кушаковский В. И., Белеванцев В. С. Изучение систем  $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  // Докл. АН СССР – 1965. – 165, № 5. – С. 1075–1077.
6. Mizuno M., Yamada T., Noguchi T. 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 // J. Ceram. Soc. Jap. – 1977. – 85, No 11. – P. 543–549.
7. Gervais M., Douy A. Solid phase transformation and melting of the compounds  $\text{Ln}_4\text{Al}_2\text{O}_9$  (Ln=Gd, Dy, Y) // Mater. Sci. Eng. – 1996. – B38, No 1./2. – P. 118–121.
8. Coutures J., Coutures J. P. Etude par rayons X a haute temperature des transformations polymorphiques des perovskites  $\text{LnAlO}_3$  (Ln=element lanthanidique) // J. Sol. State Chem. – 1984. – 52, No 2. – P. 95–100.
9. Shishido T., Okamura K., Yajima S.  $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  phase obtained by crystallization of amorphous  $\text{Gd}_2\text{O}_3 \cdot 5/3 \text{Al}_2\text{O}_3$  // J. Amer. Ceram. Soc. – 1978. – 61, No 7./8. – P. 373–375.

10. Матюшенко Н. Н., Шевякова Э. П., Лифшиц Е. В., Латина Н. В. Кристаллическая структура и некоторые свойства алюмината гадолиния  $Gd_3Al_5O_{12}$  // Журн. неорган. химии. – 1985. – **30**, № 7. – С. 1654–1657.
11. Araki S., Yoshimura M. Fabrication of transparent ceramics through melt solidification of near eutectic composition in  $HfO_2-Al_2O_3-GdAlO_3$  system // J. Europ. Ceram. Soc. – 2006. – **26**, No 15. – P. 3295–3299.
12. Лакиза С. М., Лопато Л. М., Редько В. П. Поверхня ліквідусу діаграми стану системи  $Al_2O_3-ZrO_2-Gd_2O_3$  в області, що багата на  $Al_2O_3$  // Доп. НАН України. – 2005. – № 4. – С. 95–99.
13. Лопато Л. М., Шевченко А. В., Куцевский А. Е. Исследование систем высокоогнеупорных окислов // Порошк. металлургия. – 1972. – № 1. – С. 88–92.
14. Спиридонова И. М., Карпенко Н. В. Многофазная эвтектическая кристаллизация в трехкомпонентных сплавах Fe–Mo–C и Fe–Mo–P // Теория практ. методов: Науч. тр. Междунар. конф. “Эвтектика VII”, 26–29 сент. 2006. – Днепропетровск, 2006. – С. 62–65.

*Институт проблем матеріалознавства  
ім. І. М. Францевича НАН України, Київ*

*Надійшло до редакції 28.12.2006*