

UDC 541.123.3

INTERACTION OF THE LANTHANA, YTTRIA WITH SAMARIA AT TEMPERATURE 1500 °C

Olga. V. Chudinovych¹, Elena R. Andrievskaya, Janna D. Bogatyryova², Oleksandr I. Bukov¹

¹Frantsevich Institute for Problems of Materials National Academy of Sciences of Ukraine, st. Krzhizhanovsky 3, Kyiv, 03142, Ukraine ² Physics and technology Institute for metals and alloys, Ukraine NASU, Kiev Received 05 June 2018; ; revised 08 November 2018; accepted 12 November 2018

Abstract

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, SEM, X-ray microprobe analysis) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ at 1500 °C. The samples of different compositions have been prepared from nitrate acid solutions by evaporation, drying, and calcinations at 1100 and 1500 °C. The XRD used the powder method of sampling at room temperature (Cu_{Kα} irradiation). The crystal-optic characteristics of the obtained phases were determined under polarized microscope "MIH-8". The refraction indexes were measured in immersion liquids (solution of arsenic tribromide in methylene iodide or alloys of sulfur with selenium) with accuracy \pm 0.02. The solid solutions based on various polymorphous forms of constituent phases and ordered phase with a structure of the perovskite-type of LaYO₃ were revealed in the system. The boundaries of mutual solubility and concentration dependences the lattice parameters for all phases have been determined. The isothermal sections of the phase diagrams for the La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ systems at 1500 °C are characterized by the presence of one three-phase (B + C + R), four single-phase (A-La₂O₃ (Sm₂O₃), B-La₂O₃ (Sm₂O₃), R, C-Y₂O₃) and two-phase (A + B, B + R, C + R, B + C) regions.

Keywords: lanthana; yttria, samaria; phase equilibria; isothermal section; solid solutions; lattice parameters of the unit cells; functional and structural ceramics.

ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДІВ ЛАНТАНУ, ІТТРІЮ ТА САМАРІЮ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1500 °С

Ольга В. Чудінович¹, Олена Р. Андрієвська, Жанна Д. Багатирьова², Олександр І. Биков¹

 ¹ Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського, З, м. Київ, 03142, Україна
 ² Фізико-технологічний інститут металів та сплавів НАН України, м. Київ

Анотація

Із використанням методів фізико-хімічного аналізу (рентгенофазового аналізу, петрографії, мікрорентгеноструктурного аналізу) вперше вивчено фазові рівноваги у потрійній системі $La_2O_3-Y_2O_3-Sm_2O_3$ при 1500 °C. Зразки різних складів отримані з розчинів нітратів (Лантану, Ітрію, Самарію) випарюванням, сушкою і термообробкою при температурах 1100 та 1500 °C. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі різних кристалічних модифікацій вихідних компонентів та упорядкована фаза зі структурним типом перовскіту LaYO₃. Визначено границі розчинності та концентраційні залежності періодів кристалічних ґраток фаз, що утворюються в системі. Ізотермічний переріз діаграми стану системи La_2O_3 - Y_2O_3 - Sm_2O_3 при 1500°C характеризуються наявністю однієї трифазної (B + C + R), чотирьох однофазних (A-La₂O₃ (Sm₂O₃), B-La₂O₃ (Sm₂O₃), R, C-Y₂O₃) і двофазних (A + B, B + R, C + R, B + C) областей.

Ключові слова: оксиди Лантану; Ітрію та Самарію; фазові рівноваги; ізотермічний переріз; тверді розчини; параметри елементарної комірки; функціональна та конструкційна кераміка.

^{*} Corresponding author: e-mail: chudinovych_olia@ukr.net © 2018 Oles Honchar Dnipro National University doi: 10.15421/081810

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ОКСИДОВ ЛАНТАНА, ИТТРИЯ И САМАРИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1500°С

Ольга В. Чудинович¹, Елена Р. Андриевская, Жанна Д. Багатырева², Александр И. Биков¹

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина ²Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины, Киев

Аннотация

С использованием методов физико-химического анализа (рентгенофазового анализа, петрографии, микрорентгеноструктурного анализа) впервые были исследованы фазовые равновесия в тройной системе La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ при 1500°C. Образцы различных составов были получены из растворов нитратов (Лантана, Иттрия, Самария) путем выпаривания, сушки и прокаливания при 1100 и 1500°C. В системе были обнаружены твердые растворы на основе различных полиморфных форм исходных компонентов и упорядоченной фазы со структурным типом перовскита LaYO₃. Определены границы взаимной растворимости и концентрационные зависимости параметров решетки для всех фаз. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ при 1500°C характеризуются наличием одной трехфазной (B + C + R), четырех однофазных (A-La₂O₃ (Sm₂O₃), B-La₂O₃ (Sm₂O₃), R, C-Y₂O₃) и двухфазных (A + B, B + R, C + R, B + C) областей.

Ключевые слова: оксиды Лантана, Иттрия, Самария; фазовые равновесия; изотермическое сечение; твердые растворы; параметры элементарных ячеек; функциональная и конструкционная керамика.

Вступ

Оксиди рідкісноземельних елементів (РЗЕ) перспективними для розробки нових E матеріалів функціонального i конструкційного призначення широкого спектру використання, що, в свою чергу, визначає необхідність досліджень фазових в багатокомпонентних оксидних рівноваг системах [1-12]. Науковий інтерес представляє вивчення особливостей поліморфізму, утворення (розпаду) твердих розчинів і впорядкованих фаз. впливу електронної будови і розміру іонних радіусів лантаноїдів на характер фазових перетворень, структуру і стабільність фаз.

Дані про фазові рівноваги в системі La₂O₃-Y₂O₃ та її практичне використання наведено в [13-23]. Дана система характеризується перитектичним перетворенням при 2310 °С, ~83 мол.% Y₂O₃ і мінімумом при 2215 °C, 30 мол. % Y_2O_3 [14-15; 18]. У системі утворюються широкі області твердих різних кристалічних розчинів на основі модифікацій вихідних компонентів. Температури поліморфних перетворень La₂O₃ $(X \leftrightarrow H, H \leftrightarrow A)$ при добавках оксиду Ітрію, а температури поліморфних перетворень У2О3 (Н ↔ С) при добавках оксиду Лантану Області твердих знижуються. розчинів розширюються із підвищенням температури (рис. 1).





Рис. 1. Діаграма стану подвійної системи La₂O₃-Y₂O₃ [18]: • – дані ДТА в гелії; о – високотемпературний РФА, × – метод відпалу і загартування.

У Х-формі La₂O₃ розчиняється ~83 мол.% Y₂O₃. Тверді розчини на основі Н-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. Крива, що розділяє фазові поля твердих розчинів на основі Х- і Н-форм оксидів РЗЕ, має мінімум при 1945°С, 35 мол.%. Y₂O₃. У Аформі La₂O₃ розчиняється 30 мол.% Y₂O₃ при 1640 °С.

Для системи Sm₂O₃-Y₂O₃ властиве

утворення твердих розчинів на основі різних поліморфних модифікацій оксидів самарію та ітрію (рис. 2).

Система характеризується перитектичним перетворенням при ~2400 °С і ~65 мол.% Y_2O_3 . Протяжність області твердих розчинів на основі Х-форми оксиду самарію суттєво менша, ніж у системі La₂O₃–Y₂O₃ (рис. 1), що є характерним для цієї поліморфної модифікації чистого оксиду Самарію. Тверді розчини на основі Н-форми оксидів РЗЕ утворюють безперервний ряд. У системі наявні евтектоїдна та перитектоїдна точки з координатами 2050 °С і 30 мол. % Y₂O₃ та 2200 °С і 65 мол. % Y₂O₃, відповідно [24].

Розчинність оксиду Ітрію у В-формі оксиду Самарію суттєво залежить від температури і становить 25 мол.% Y_2O_3 при 1300°С та 65 мол.% Y_2O_3 при 2200°С. З підвищенням температури розчинність оксиду Ітрію у Вформі оксиду Самарію збільшується до 45 мол.% Y_2O_3 при 1700°С і 52,5 мол.% Y_2O_3 при 1900°С [24].



Fig. 2. Phase diagram of the system Sm₂O₃-Y₂O₃ [24]

Рис. 2. Діаграма стану системи Sm₂O₃-Y₂O₃ [24]

Фазові рівноваги у системі La₂O₃-Sm₂O₃ досліджено за допомогою рентгенівського та термічного аналізів за високих температур [25] та визначено межі фазових полів при 1500°C [26]. У системі утворюється три ряди безперервних твердих розчинів: на основі А-, H- і Х-модифікацій оксидів Лантану і Самарію та обмежена область гомогенності на основі

(B) модифікації моноклінної Sm_2O_3 . температура Максимальна існування твердого розчину на основі В-Sm₂O₃ складає 1800°С, що відповідає температурі фазового перетворення $B \rightleftharpoons A$ чистого Sm_2O_3 . Розчинність La2O3 у B-Sm2O3 становить 24 мол.% при 1500 °С [26], 10 мол. % при 1780 °С та 20 мол.% при 1700 °С.

Експериментальна частина

Для вивчення взаємодії фаз v досліджуваній системі як вихідні речовини використовували La₂O₃ марки ЛаO-1. Y₂O₃ марки ИТо1, Sm₂O₃ зі вмістом основного компоненту 99,99% та нітратну кислоту марки "чда". Зразки готували 3 концентраційним кроком 1-5 мол.% iз розчинів відповідних нітратів із наступним випарюванням та розкладом нітратів на оксиди шляхом прожарювання при 800°С протягом 2 годин. Порошки пресували у таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм під тиском 10–30 МПа. Термообробку зразків проводили у три стадії: у печі з нагрівачами H23U5T (фехраль) при 1100 °С протягом 2464 год, у печі з нагрівачами з дисиліциду молібдену (MoSi₂) при 1500 °С протягом 50 год на повітрі. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю 3 град/хв. Випал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом із піччю. Фазовий склад зразків досліджували методами рентгенофазового аналізу (РФА) та петрографії.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконано за методом порошку на установці ДРОН-З при кімнатній температурі (СиКа – випромінювання). Крок сканування складав 0,05-0,1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 20 від 15 до 90°. Періоди кристалічних ґраток розраховано за методом найменших квадратів, використовуючи програму LATTIC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS Міжнародний центр дифракційних даних 1999).

Петрографічні дослідження випалених зразків проводили у поляризаційному світлі. Кристалооптичні характеристики фаз визначали на поляризаційних мікроскопах МІН-8 та Leica за допомогою високозаломлюючих імерсійних рідин (стандартний набір ИЖ-1).

Результати та їх обговорення

У даній роботі вперше досліджено взаємодію оксидів Ітрію, Лантану та Самарію за температури 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій.

Для дослідження виготовлено зразки, склади яких лежать на трьох променях: Y₂O₃ – (50 мол.% La₂O₃ – 50 мол.% Sm₂O₃), Sm₂O₃ – (50 мол.% La₂O₃ – 50 мол.% Y₂O₃), Y₂O₃ – (90 мол.% La₂O₃ – 10 мол.% Sm₂O₃).

Вихідний хімічний і фазовий склади зразків, випалених при 1500 °С, параметри елементарної комірки фаз, що знаходяться у рівновазі за температури дослідження, наведено в таблиці.

Table

Phase and chemical composition and lattice parameters of the phase in La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ system, annealed at 1500°C for 50 h (XRD data)

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склади, параметри елементарних комірок фаз системи La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ після випалу зразків при 1500°С, 50 год (за даними РФА і петрографії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад, параметри елементарних	Параметри елементарних комірок фаз, нм					
			комірок, нм	<c></c>					
Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃		а	а	b	С	В	
1	2 3 4		4	5	6	7	8	9	
			Переріз Y ₂ O ₃ – (50 мол. 9	% La ₂ O ₃ -5	50 мол. % Sn	1203)			
0	50	50	<a>* + 	-	1,3735	0,3614	0,8766	97,44	
5	47,5	47,5	<a>* + 	-	1,4168	0,3698	0,8769	85,34	
10	45	45	<a>* + 	-	1,4293	0,3687	0,8747	85,46	
15	42,5	42,5	<a>* + 	-	1,4294	0,3708	0,8788	81,34	
20	40	40		-	1,4286	0,3686	0,8759	81,32	
25	37,5	37,5		-	1,4258	0,3685	0,8750	81,18	
30	35	35		-	1.4232	0.3674	0.8725	81.21	
35	32,5	32,5	< <u>B</u> >	-	1,4196	0,3660	0,8699	81,20	
40	30	30		-	1,4161	0,3647	0,8653	81,03	
45	27,5	27,5	<В>осн. + <С>сл.	- 1,4164 0,3627		0,3627	0,8677	81,11	
50	25	25	+<c></c>	1,0721	1,4131	0,3620	0,8643	81,24	
55	22,5	22,5	+<c></c>	1,0721	1,3236	0,3639	0,8645	80,79	
60	20	20	+<c></c>	1,0725	1,3256	0,3617	0,8670	80,23	
65	17,5	17,5	<В>сл. + <С>	1,0722	-	-	-	-	
70	15	15	<В>сл. + <С>	1,0723	-	-	-	-	
75	12,5	12,5	<c></c>	1,0713	-	-	-	-	
80	10	10	<c></c>	1,0678 -		-	-	-	
85	7,5	7,5	<c></c>	1,0657	-	-	-	-	
90	5	5	<c></c>	1,0637	-	-	-	-	
100	0	0	<c></c>	1,0604	-	-	-	-	
			Переріз Sm2O3 - (50 мол	.% La ₂ O ₃	–50 мол. % Ү	(2 0 3)			
50	50	0	R(a = 0.5867) b = 0.6071, c = 0.8489	-	-	-	-	-	
49,5	49,5	1	R (<i>a</i> = 0,5865, <i>b</i> = 0,6081, <i>c</i> = 0,8486)	-	-	-	-	-	
49	49	2	R (<i>a</i> = 0,5837, <i>b</i> = 0,6178, <i>c</i> = 0,8399)	-	-	-	-	-	
48,5	48,5	3	R (a = 0,5818, b = 0,6158, c = 0,8377) +	-	1,3545	0,3646	0,8789	82,18	
48	48	4	R (a = 0,5823, b = 0,6179; c=0,8396) + 	-	1,3581	0,3654	0,8845	82,02	
47,5	47,5	5		-	1,3579	0,3641	0,8830	81,92	

Journal of Chemistry and Technologies, 2018, 26(2), 20-30

	Продовження табли							ня таблиці
1	2	3	4	5	6	7	8	9
45	45	10		-	1,3561	0,3654	0,8812	82,12
42,5	42,5	15		-	1,3561	0,3655	0,8811	82,23
40	40	20		-	1,3569	0,3655	0,8811	82,19
37,5	37,5	25		-	1,3562	0,3658	0,8806	82,19
35	35	30		-	1,3540	0,3659	0,8880	82,29
32,5	32,5	35		-	1,3562	0,3659	0,8805	82,22
30	30	40		-	1,4050	0,3633	0,8705	85,25
27,5	27,5	45		-	1,3531	0,3655	0,8838	82,15
25	25	50		-	1,3526	0,3658	0,8845	82,37
22,5	22,5	55		-	_	_	_	_
20	20	60		-	1,3525	0,3660	0,8805	82,35
17,5	17,5	65		-	1,3485	0,3651	0,8823	82,61
15	15	70		-	1,3464	0,3651	0,8789	82,56
12.5	12.5	75		-	1.3431	0.3647	0.8866	82.52
10	10	80		-	1,3439	0,3644	0,8872	82,68
7.5	7.5	85		_	1.3455	0.3654	0.8856	82.65
5	5	90	< <u>R></u>	_	1 3443	03651	0.8826	82.79
25	25	95	-B>	_	1 2441	03650	0,8865	92,6
2,5	2,3	35	< <u>D</u> >		1,3441	0,3030	0,0005	02,00
0	0	100		-	1,3439	0,3652	0,8827	82,83
			Переріз Y ₂ O ₃ – (90 мол. %	6 La ₂ O ₃ -10	мол. % Sm ₂ ()3)		
5	85,5	9,5	<a>*	-	-	-	-	-
10	81	9	<a>*(<i>a</i> = 0,6486,	-	-	-	-	-
			c = 0,3806,					
15		05	c/a = 0,5868 + 					
15	/6,5	8,5	$^{*}(a = 0.6546, a = 0.2952)$	-	-	-	-	-
			c = 0,3032, c/a = 0.5939) +					
20	72	8	<a>*(a = 0.6571)	_	1.3706	0.3704	0.8845	88.07
20	, 2	0	c = 0.3885		1,07 00	0,0701	0,0010	00,07
			c/a = 0,5912) +					
25	67,5	7,5	<a>*(<i>a</i> = 0,6561,	-	1,3663	0,3693	0,8816	88,16
			<i>c</i> = 0,3878,					
		_	<i>c/a</i> = 0,5911) + 					
30	63	7	<А>* сл. + <В>	-	1,3618	0,3675	0,8791	88,27
35	58,5	6,5	< <u>B></u>	-	1,3585	0,3660	0,8763	88,08
40	54 40 F	<u>6</u>	< <u>B></u>	-	1,3536	0,3646	0,8714	88,06
<u>45</u> E0	49,5	3,5 4 E		1 0710	1,4105	0,3032	0,8721	90,02
<u> </u>	40,5	4,5	< <u>() + R</u>	1,0710	_	-	-	
65	315	35	< <u>(</u> > + R	1,0729	_	_	_	_
70	27	3	<c> + Rсл.</c>	1,0725	-	-	-	-
75	22,5	2,5	<С> + Ксл.	1,0713	-	-	-	-
80	18	2	<c></c>	1,0712	-	-	_	-
85	13,5	1,5	<c></c>	1,0676	-	-		-
90	9	1	<c></c>	1,0650	-	-	-	
95	4,5	0,5	<c></c>	1,0627	-	-	-	-

Переріз Y2O3-(10 мол. % La2O3-90 мол. % Sm2O3)

0	10	90		-	1,4500	0,3642	0,8929	88,55
5	9,5	85,5		-	1,4507	0,3634	0,8912	88,53
10	9	81		-	1,4492	0,3628	0,8895	88,44
15	8,5	76,5		-	1,4484	0,3618	0,8864	88,31
20	8	72		-	1,4467	0,3590	0,8843	88,67
25	7,5	67,5		-	1,4390	0,3590	0,9082	88,17
30	7	63		-	1,4441	0,3583	0,8809	88,43
35	6,5	58,5		-	1,4418	0,3582	0,8808	88,60

Journal o	f Chemistr	y and Technologies	,2018,26(2)	, 20-30
				/

						Пį	Продовження таблиці		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
40	6	54	 + <c></c>	-	-	-	-	-	
50	5	45	 + <c></c>	-	-	-	-	-	
55	4,5	40,5	<c></c>	1,0734	-	-	-	-	
65	3,5	31,5	<c></c>	1,0704	-	-	-	-	
70	3	27	<c></c>	1,0677	-	-	-	-	
80	2	18	<c></c>	1,0635	-	-	-	-	
85	1,5	13,5	<c></c>	1,0627	-	_	_	_	

* При заданих умовах (T = 1500 °C, 50 год, на повітрі) гексагональна модифікація на основі A–La₂O₃ в зазначених складах не гартується, замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації гідроксиду на основі A–La(OH)₃. Позначення фаз: <A> – тверді розчини на основі гексагональної модифікації La₂O₃; – тверді розчини на основі моноклінної модифікації La₂O₃ i Sm₂O₃; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Y₂O₃; R – упорядкована фаза зі структурним типом перовскіту LaYO₃; cл. – сліди фази.



• - single-phase , ● - two-phase, ● - three-phase samples Fig. 3 Isothermal section of the phase diagram of the system La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ at 1500 °C

о – однофазні, ● – двофазні, ● – трифазні зразки Рис. З Ізотермічний переріз діаграми стану системи La2O3-Y2O3-Sm2O3 при 1500 °C

Встановлено, що за 1500 °С у системі La₂O₃- $Y_2O_3 - Sm_2O_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (С) модифікації Y₂O₃, гексагональної (A) модифікації La_2O_{3} , моноклінної (В) модифікації La₂O₃ і Sm₂O₃, а також впорядкованої фази зі структурним типом перовскіту LaYO₃ (R). Нові фази не Характер фазових рівноваг виявлено. у потрійній системі визначає будова обмежуючих подвійних систем.

В області з високим вмістом Y_2O_3 утворюються тверді розчини на основі кубічної модифікації оксиду Ітрію. Достатньо протяжне поле вказаних твердих розчинів витягнуте вздовж подвійної системи La₂O₃- Sm₂O₃ і проходить відповідно до границь в обмежуючих подвійних системах La₂O₃-Y₂O₃ (85-100 мол.% Y₂O₃) і Y₂O₃-Sm₂O₃ (46-100 мол.% У2О3). Встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі С-Y₂O₃ простягається від ~73 до 100 мол.% Y₂O₃ у перерізі Y₂O₃-(50 мол.% La₂O₃-50 мол.% Sm₂O₃) (рис. 2) і від ~78 до 100 мол.% Y₂O₃ у перерізі Y₂O₃-(90 мол.% La₂O₃-10 мол.% Sm₂O₃). Твердий розчин на основі кубічної модифікації С-Y₂O₃ більш чутливий до заміни катіона, ніж твердий розчин на основі моноклінної модифікації $B-Ln_2O_3$, тобто енергія взаємодії іонів кубічної ґратки більша, ніж у ґратці В-типу, більш рихлої, порівняно з кристалічною ґраткою С-типу. Таким чином, утворюється насичений розчин Ln³⁺ в Y₂O₃.

У системі La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ за 1500 °C утворюються тверді розчини на основі упорядкованої фази перовскиту. Межа області гомогенності R-фази проходить відповідно до границь у обмежуючій подвійній системі $La_2O_3 - Y_2O_3$ 48-52 мол. % Y_2O_3 . Область гомогенності фази типу перовскиту досить незначна і становить ~2 мол. % Sm₂O₃ у перерізі Sm₂O₃ - (50 мол. % La₂O₃ - 50 мол. % Y₂O₃). При додаванні іонів Sm³⁺ заміщення у фазі типу перовскиту відбувається у вузлах А і Параметри елементарної R комірки змінюються від а = 0,5837 нм, b = 0,6178 нм, c = 0,8399 нм для однофазного зразка (R) складу 2 мол. % Sm₂O₃ - 49 мол. % La₂O₃ -49 мол. % Y₂O₃ до *a* = 0,5818 нм, *b* = 0,6158 нм, c = 0.8377 нм для двофазного зразка (R + B) складу 3 мол.% Sm₂O₃-48,5 мол.% La₂O₃-48,5 мол. % Ү2О3.

У системі $La_2O_3-Y_2O_3-Sm_2O_3$ утворюється неперервний ряд твердих розчинів на основі моноклінної (В) модифікації оксидів РЗЕ. Межі області гомогенності В-фази проходять відповідно до її границь у подвійних системах $La_2O_3-Y_2O_3$ (30–35 мол.% Y₂O₃), Sm₂O₃-Y₂O₃ (36–46 мол.% Y₂O₃) і $La_2O_3-Sm_2O_3$ (41–76 мол.% Y₂O₃). Область гомогенності В-фази простягається від 18 до 40 мол. % Y₂O₃ у перерізі Y₂O₃-(50 мол.% La₂O₃-50 мол.% Sm₂O₃). Моноклінна (В) модифікація La₂O₃ (Sm₂O₃) присутня у двофазних (A + B), (B + R), (B + C) і трифазній (B + C + R) областях.

Область твердого розчину на основі гексагональної (А) модифікації оксидів РЗЕ має невелику протяжність її межа увігнута в напрямку зменшення вмісту оксиду Ітрію і проходить відповідно до її границь у подвійних системах $La_2O_3-Y_2O_3$ (0–21 мол %. Y_2O_3) і $La_2O_3-Sm_2O_3$ (0–45 мол. % Sm_2O_3). Оксид Самарію так само, як і оксиди лантану та неодиму, на повітрі гідратує і замість гексагональної A-фази у зразках, які містять 100–55 мол. % Sm_2O_3 спостерігали утворення гексагональної модифікації на основі $Sm(OH)_3$.

У системі $La_2O_3-Y_2O_3-Sm_2O_3$ за 1500 °C утворюється одна трифазна область В + C + R.

За даними петрографії у двофазного (А + В) зразка складу 5 мол.% Y₂O₃ - 47,5 мол.% La₂O₃ -47,5 мол.% Sm₂O₃ проявляються дві структурні складові (за даними РФА спостерігали одну) у вигляді прозорих частинок з яскравими кольорами інтерференції анізотропної В-фази, що становить основу, і анізотропної із світло сірими кольорами інтерференції А-фази, яка присутня у помітно меншій кількості. Вміст анізотропної В-фази помітно зростає зi збільшенням концентрації Y2O3. Для зразка складу 10 мол. % Y₂O₃ - 45 мол. % La₂O₃ -45 мол. % Sm_2O_3 виявлено тільки одну анізотропну В-фазу у вигляді частинок з високим рельєфом і середніми кольорами інтерференції від сірих до жовтих і червоних відтінків.

У системі $La_2O_3-Y_2O_3-Sm_2O_3$ протікають твердофазні процеси. Дифрактограми зразків системи $La_2O_3-Y_2O_3-Sm_2O_3$ після випалу показано на рис. 4. З рисунка видно, що зі зменшенням вмісту оксиду самарію інтенсивність піків В-фази зростає, а для складу 58,5 мол.% La_2O_3 – 35 мол. % Y_2O_3 – 6,5 мол.% Sm_2O_3 характерно утворення лише однієї В-фази.





a - 85,5 mol. % La₂O₃-5 mol.% Y₂O₃-9,5 mol.% Sm₂O₃, (A*-A-Sm(OH)₃); *b* - 81 mol.% La₂O₃-10 mol.% Y₂O₃-9 mol. % Sm₂O₃, (A*-A-Sm(OH)₃ + B-La₂O₃); *b* - 67,5 mol.% La₂O₃-25 mol.% Y₂O₃-7,5 mol.% Sm₂O₃, (A*-A-Sm(OH)₃ + B-La₂O₃); *b* - 58,5 mol.% La₂O₃-35 mol.% Y₂O₃-6,5 mol.% Sm₂O₃, (B-La₂O₃). Fig. 4. XRD patterns of the samples for La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ system heat-treated at 1500 °C

а – 85,5 мол. % La₂O₃–5 мол.% Y₂O₃–9,5 мол.% Sm₂O₃, (A*–A–Sm(OH)₃); б –81 мол.% La₂O₃–10 мол.% Y₂O₃–9 мол.% Sm₂O₃, (A*–A–Sm(OH)₃ + B–La₂O₃); в – 67,5 мол.% La₂O₃–25 мол. % Y₂O₃–7,5 мол.% Sm₂O₃, (A*–A–Sm(OH)₃ + B–La₂O₃); г – 58,5 мол.% La₂O₃–35 мол.% Y₂O₃–6,5 мол.% Sm₂O₃, (B–La₂O₃). Рис. 4. – Дифрактограми зразків системи La₂O₃–Y₂O₃–Sm₂O₃ після випалу при 1500 °C

Висновки

Вивчено фазові рівноваги в системі La₂O₃-Y₂O₃-Sm₂O₃ при 1500 °С. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються області твердих розчинів на основі різних модифікацій кристалічних вихідних компонентів, а також упорядкованої фази з структурним типом перовскіту LaYO₃ (R). Найбільшу протяжність мають області твердих розчинів на основі моноклінної (В) модифікації оксидів P3E. Ізотермічний переріз $La_2O_3 - Y_2O_3 - Sm_2O_3$ системи при 1500 °С характеризується наявністю однієї трифазної (B +C+R), чотирьох однофазних (А-La₂O₃, B-La₂O₃ (Sm₂O₃), R, C-Y₂O₃) та двофазних (A+B, B+R, C+R, B+C) областей.

Бібліографічні посилання

 [1] Wang S. F. Transparent ceramics: Processing, materials and applications / S. F. Wang, J. Zhang, D. W. Luo [et al.] // Progress in Solid State Chem. - 2013. - Vol. 41. -P. 20-54. http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.

002.
[2] Liu Zehua. Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances / Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang [et al.] // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, Iss. 16 – P. 20232–20238.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.008

[3] Krystal Ivy. Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media / Ivy Krystal, Jones Zachary, M. Seeley Nerine [et al.] // Optical Materials. – 2018. – Vol. 75. – P. 19–25.

https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.005

[4] Liangkai Liu. Fabrication of fine-grained undoped Y2O3 transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders / Liangkai Liu, Qihua Zhu, Qiangqiang Zhu [et al.] // Ceramics International Available online 1 December 2018. https://doi.org/10.1016/j.ceramipt.2019.11.222

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.232

- [5] Prasad Narasimha S. Development of ceramic solidstate laser host materials / Narasimha S. Prasad, Sudhir Trivedi, Susan Kutcher [et al.] // <u>Narasimha.s.</u> <u>prasad@nasa.gov</u>.
- [6] Chen By Shi. New opportunities for transparent ceramics / By Shi Chen, Yiquan Wu // Amer. Ceram. Soc. Bull. – 2013. – No. 2. – P. 32–37.
- [7] Takumi Kato. Comparative study of dosimeter properties between Al2O3 transparent ceramic and single crystal / Kato Takumi, Kawano Naoki, Okada Go, [et. al] / Radiation Measurements. – 2017. – Vol. 107. – P. 43–47.

https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.09.006

- [8] Qiang Zeng. Fabrication and luminescence properties of U:YAG transparent ceramic / Zeng Qiang, Zhang Qinghua, Qi Jianqi [et al] // Optical Materials. – 2018. – Vol. 82, Iss. 15. – P. 56–59. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.004
- [9] Gülsüm Topateş. Chemical durability of zircon containing glass-ceramic glazes / Topateş Gülsüm,

Tarhan Baran, Tarhan Müge // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Iss. 15. – P. 12333–12337. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.06.097

[10] Benitez Tobias. Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications / Tobias Benitez, Sergio Y. Gómez, Antonio Pedro [et al.] // Ceramics International. – 2017. – Vol. 43, Iss. 16. – P. 13031– 13046.

https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.205

- [11] Zhang Yumin, Jung In-Ho. Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y) / Yumin Zhang, In-Ho Jung // Calphad. – 2017. – Vol. 58. – P. 169–203. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001
- [12] Navrotsky Alexandra. Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides / Alexandra Navrotsky, Wingyee Lee, Aleksandra Mielewczyk-Gryn [et al.] // The Journal of Chemical Thermodynamics. 2015. Vol. 88. P. 126–141. https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.008
- [13] Yoshimura M. Various solid solutions in the systems Y₂O₃-R₂O₃ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature / M. Yoshimura, X.–Z. Rong // J. Mater. Sci. Lett. – 1997. – Vol. 16. – P. 1961–1963.

http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304.

[14] Pejchal Jan. Luminescence and scintillation properties of rare-earth-doped LaAlO₃ single crystals / Jan Pejchal, Jan Barta, [et al] // Radiation Measurements. – 2019. – Vol. 121. – P. 26 – 31.

https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.11.010

- [15] Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rareearth oxides / E. R. Andrievskaya // J. European Ceram. Soc. - 2008. - Vol. 28, N 12. - P. 2363-2388. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.00 o
- [16] Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide) / J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17, N 1–2. – P. 172– 182.

http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8

- [17] Coutures J. Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante / J. Coutures, F. Sibieude, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1976. – Vol. 17. – P. 377–384. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0
- [18] Взаимодействие оксида лантана с оксидом иттрия / Л. М. Лопато, Б. С. Нигманов, А. В.Шевченко, З. А. Зайцева // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – 22, № 5. – С. 771–774.
- [19] Berndt V. New ABO₃ interlanthanide perovskite compounds / V. Berndt, D. Maier, C. Keller // J. Solid State Chem. - 1975. - Vol. 13, N 1-2. - P. 131-135. <u>http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0</u>
- [20] Phase diagram of the system La₂O₃-Y₂O₃ at high temperatures / M. Mizuno, A. Rouanet, T. Yamada, T. Noguchi // J. Ceram. Soc. Japan. – 1976. – Vol. 84, No. 7. – P. 342–347. http://dx.doi.org/10.2109/jcersi1950.84.971 342

[21] Coutures J. Etude a haute temperature du diagrama d' equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium / J. Coutures, M. Foex // J. Solid State Chem. – 1974. – Vol. 11, N 4. – P. 294–300. http://dx.doi.org/10.1016/ S0022-4596(74)80034-4

- [22] George W. Analytical microscopy study of phases and fracture in Y₂O₃-La₂O₃ alloys / W. George, T. Emma, William H. Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. – 1988. – Vol. 71, N 10. – P. 820–825.
- http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1988.tb07529.x
- [23] Rhodes W. H. Controlled transient solid second phase sintering of yttria / W. H. Rhodes // J. Am. Ceram. Soc. 1981. Vol. 64, N 1. P. 13–17.
 doi:10.1111/j.1151-2916.1981.tb09551.x
- [24] Шевченко А. В. Взаимодействие оксидов самария и гадолиния с оксидом иттрия / А. В. Шевченко, Б. С. Нигманов, З. А. Зайцева, Л. М. Лопато // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1986. – Т. 22, № 5. – С. 775– 778.
- [25] Торопов С. А. Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов / С. А. Торопов. – Ленинград: Наука, 1987. – 822 с.
- [26] Андриевская Е. Р. Фазовое соотнашение в системе La₂O₃-Sm₂O₃ при температуре 1500°С / Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, Ж. Д. Богатырева // Современные проблемы физического материаловедения, ИПМ НАН Украины. – 2016. – № 25. – С. 15–28.

References

- [1] Wang, S. F., Zhang, J., Luo, D. W., Gu, F., Tang, D. Y., Dong, Z. L., Tan, G.E.B., Que, W. X., Zhang, T. S., Li, S., Kong, L. B. (2013). [*Transparent ceramics: Processing, materials and applications*]. Progress in Solid State Chem., 41, 20–54. <u>http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2012.12.</u> 002.
- [2] Zehua Liu, Shuxing Li, Yihua Huang, Lujie Wang, Yirong Yao, Tao Long, Xiumin Yao, Xuejian Liu, Zhengren Huang (2018). [Composite ceramic with high saturation input powder in solid-state laser lighting: Microstructure, properties, and luminous emittances] Ceramics International, 44(16), 20232–20238. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.08.008
- [3] Ivy Krystal, Jones Zachary, M. Seeley Nerine, J. Cherepy Eric, B. Duoss Stephen, A. Payn (2018). [Direct ink write fabrication of transparent ceramic gain media].Optical Materials, 75, 19–25. https://doi.org/10.1016/j.optmet.2017.10.005
 - https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.10.005
- [4] Liangkai Liu, QihuaZhu, Qiangqiang Zhu, Benxue Jiang, Minghui Feng, Long Zhang, [Fabrication of fine-grained undoped Y₂O₃ transparent ceramic using nitrate pyrogenation synthesized nanopowders]. Ceramics International. Available online 1 December 2018. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.232
- [5] Narasimha S., Prasad, Trivedi, Sudhir, Kutcher, Susan. [Development of ceramic solid-state laser host materials]. <u>Narasimha.s. prasad@nasa.gov</u>.
- [6] Chen, By Shi, Wu, Yiquan (2013). [New opportunities for transparent ceramics]. Amer. Ceram. Soc. Bull, 2, 32–37.
- [7] Takumi Kato, Naoki Kawano Go Okada Noriaki Kawaguchi Takayuki Yanagida (2017). [Comparative study of dosimeter properties between Al₂O₃ transparent ceramic and single crystal]. Radiation Measurements, 107, 43–47. https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2017.09.006
- [8] Qiang Zeng, Qinghua Zhang, Jianqi Qi, Tengfei Hua, Zhangyi Huang, Yanli Shi, Xingtao Chen, Gang Cheng, Nian Wei, Tiecheng Lu (2018). [Fabrication and

luminescence properties of U: YAG transparent ceramic]. Optical Materials, 82(15), 56–59. <u>https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.05.004</u>

- [9] Gülsüm Topateş, Baran Tarhan, Müge Tarhan (2017).
 [Chemical durability of zircon containing glass-ceramic glazes]. Ceramics International, 43(15), 12333–12337.
 https://doi.org/10.1016/i.ceramint.2017.06.097
- [10] Benitez Tobias, Gómez Sergio Y., Pedro Antonio, Oliveira Novaesde, Travitzky Nahum, Hotza Dachamir (2017). [Transparent ceramic and glass-ceramic materials for armor applications]. Ceramics International, 43(16), 13031–13046. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.205
- [11] Zhang Yumin, Jung In-Ho (2017). [Critical evaluation of thermodynamic properties of rare earth sesquioxides (RE = La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc and Y)]. Calphad, 58, 169–203. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2017.07.001
- [12] Alexandra Navrotsky, Wingyee Lee, Aleksandra Mielewczyk-Gryn, Sergey V. Ushakov, Andre Anderko, Haohan Wu, Richard E. Rim (2015). [*Thermodynamics* of solid phases containing rare earth oxides]. The Journal of Chemical Thermodynamics, 88, 126–141. <u>https://doi.org/10.1016/j.jct.2015.04.008</u>
- [13] Yoshimura, M., Rong, X.-Z. (1997). [Various solid solutions in the systems Y₂O₃-R₂O₃ (R – La, Nd, and Sm) at high temperature]. J. Mater. Sci. Lett, 16, 1961–1963. http://dx.doi.org/10.1023/A:1018559322304.
- [14] Jan Pejchal, Jan Barta, Tomas Trojek, Romana Kucerkova, Alena Beitlerova, Martin Nikl (2019)
 [Luminescence and scintillation properties of rare-earth-doped LaAlO₃ single crystals]. Radiation Measurements, 121, 26–31.

https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2018.11.010

- [15] Andrievskaya, E. R. (2008). [Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides]. J. European Ceram. Soc., 28 (12), 2363–2388. http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.00
 9
- [16] Coutures, J., Rouanet, A., Verges, R., Foex, M. (1976). [Etude a haute temperature des systems formes par le sesquioxyde de lanthane et les sesquioxydes de lanthanides. I. Diagrammes de phases (1400 °C < T < T Liquide)]. J. Solid State Chem., 17(1-2), 172-182. http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(76)90218-8
- [17] Coutures, J., Sibieude, F., Foex, M. (1976). [Etude a haute température des systèmes formés par les sesquioxydes de lanthane avec les sesquioxydes de lanthanides. II. Influence de la trempe sur la nature des phases obtenues à la température ambiante]. J. Solid State Chem., 17, 377–384. http://dx.doi.org/10.1016/S0022-4596(76)80006-0
- [18] Lopato, L. M., Nigmanov, B. S., Shevchenko, A. V., Zaitseva, Z. A. (1986) [Interaction of lanthanum oxide with yttrium oxide]. Izv. Academy of Sciences of the
- USSR. Inorgan materials, 22 (5), 771-774.
 [19] Berndt, V., Maier, D., Keller, C., Berndt, V. (1975). [New ABO₃ interlanthanide perovskite compounds]. J. Solid State Chem., 13 (1–2), 131–135.

http://dx.doi.org/10.1016/0022-4596(75)90090-0

[20] Mizuno, M., Rouanet, A., Yamada, T., Noguchi T. (1976). [Phase diagram of the system La₂O₃-Y₂O₃ at high temperatures]. J. Ceram. Soc. Japan, 84 (7), 342–347.

http://dx.doi.org/10.2109/jcersj1950.84.971 342

- [21] Coutures, J., Foex, M. (1974). [Etude a haute temperature du diagrama d' equilibrie du systeme forme par le sesquioxyde d'yttrium]. J. Solid State Chem., 11 (4), 294–300. http://dx.doi.org/10.1016/ S0022-4596(74)80034-4
- [22] George, W., Emma, T., William, H. (1988). [*Rhodes* Analytical microscopy study of phases and fracture in Y_2O_3 -La₂O₃ alloys]. J. Am. Ceram. Soc., 71 (10), 820-825.

http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1988.tb07529.x

 [23] Rhodes, W. H. (1981). [Controlled transient solid second phase sintering of yttria]. J. Am. Ceram. Soc., 64 (1), 13– 17.

http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-916.1981.tb09551.x

- [24] Shevchenko, A. V., Nigmanov, B. S., Zaitseva, Z. A., Lopato, L. M. (1986). [Interaction of oxides of samarium and gadolinium with yttrium oxide]. Izv. Academy of Sciences of the USSR. Inorgan materials, 22(5), 775-778. (in Russian)
- [25] Toropov, S. A. (1987). [Diagrams of the state of refractory oxide systems]. Leningrad: Science, 822 c. (in Russian)
- [26] Andrievskaya, E. A., Kornienko, O. A., Bogatyreva, Zh. D. (2016). [Phase ratio in the system La₂O₃-Sm₂O₃ at a temperature of 1500°C]. Modern problems of physical materials science, IAM NAS of Ukraine, 25, 15-28. (in Russian)