

UDK 541.123.3

## PHASE RELATIONS IN THE SYSTEM TERNARY BASED ON CERIA, ZIRCONIA AND YTTERBIA AT 1500 °C

Oksana A. Kornienko, Olena R. Andrievskaya, Hanna K. Barshchetskaya

Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhizhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine

Received 26 August 2020; accepted 10 September 2020, available online 4 November 2020

### Abstract

Based on the results of studying the synthesized samples by X-ray phase analysis, the isothermal section of the  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  system at 1500 °C has been constructed. In this temperature new ordering of intermediate phases was not confirmed. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on tetragonal (T) modification  $ZrO_2$ , cubic (C) modification  $Yb_2O_3$  and cubic with fluorite-type structure (F) modifications  $CeO_2$  ( $ZrO_2$ ), as well as intermediate phase with orthorhombical structure  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ) were determined. The maximal solubility of ceria in  $\delta$ - phase is 12 mol. % be along the section  $CeO_2$ -(60 mol %  $ZrO_2$ -40 mol %  $Yb_2O_3$ ). The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions of compositions for the systems were determined. In the zirconia-rich corner, the solid solutions based on tetragonal modification of  $ZrO_2$  are formed. The solubility of  $Yb_2O_3$  in the T- $ZrO_2$  is low and amounts to ~0.5 mol %, as evidenced by XRD analysis results. The solid solutions based on tetragonal modification of zirconia cannot be quenched from high temperatures due to low stability of T- $ZrO_2$  under cooling with furnace conditions. The diffraction patterns recorded at room temperatures included the peaks of monoclinic phase M- $ZrO_2$ . The lattice parameters of the intermediate phase with orthorhombical structure  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ) vary from  $a = 0.9654$  nm,  $c = 0.8935$  nm for the composition, containing 59.4 mol %  $ZrO_2$ -1 mol. %  $CeO_2$ -39.6 mol %  $Yb_2O_3$  to  $a = 0.9742$  nm,  $c = 0.9012$  nm for the composition (F +  $\delta$ ), containing 51 mol %  $ZrO_2$ -15 mol %  $CeO_2$ -34 mol %  $Yb_2O_3$  and to  $a = 0.9759$  nm,  $c = 0.9028$  nm for the composition (F + C +  $\delta$ ), containing 48 mol %  $ZrO_2$ -20 mol %  $CeO_2$ -32 mol %  $Yb_2O_3$ . The isothermal section of the  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  system at 1500 °C contains one three-phase region (F+C+ $\delta$ ), four single-phase regions (F- $CeO_2$ ( $ZrO_2$ ), T- $ZrO_2$ ,  $\delta$ , C- $Yb_2O_3$ ) and four two-phase regions (C+F, C+ $\delta$ , F+ $\delta$ , F+T).  
 Keywords: phase equilibrium; phase diagram; solid solution; lattice parameter.

## ФАЗОВІ РІВНОВАГИ В ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ НА ОСНОВІ ОКСИДІВ ЦИРКОНІЮ, ЦЕРІЮ ТА ІТЕРБІЮ ЗА 1500 °C

Оксана А. Корнієнко, Олена Р. Андрієвська, Ганна К. Барщевська

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна

### Анотація

За результатами рентгенофазового аналізу досліджених зразків побудовано ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  за температури 1500 °C. Нових фаз при зазначеній температурі не виявлено. Встановлено, що в дослідженій системі утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної (F) модифікації із структурою типу флюориту  $ZrO_2$  ( $CeO_2$ ), тетрагональної (T) модифікації  $ZrO_2$ , кубічної (C) модифікації  $Yb_2O_3$ , а також упорядкованої фази  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ), що кристалізується в ромбоєдричній структурі. Гранична розчинність оксиду церію в  $\delta$ -фазі складає 12 мол.% за перерізом  $CeO_2$ -(60 мол.%  $ZrO_2$ -40 мол.%  $Yb_2O_3$ ). Параметри елементарної комірки упорядкованої  $\delta$ -фази змінюються від  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.%  $ZrO_2$ -1 мол.%  $CeO_2$ -39.6 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 51 мол.%  $ZrO_2$ -15 мол.%  $CeO_2$ -34 мол.%  $Yb_2O_3$  та до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9028$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 48 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $CeO_2$ -32 мол.%  $Yb_2O_3$ . Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1500 °C характеризується наявністю однієї трифазної (C + F +  $\delta$ ), чотирьох однофазних (F- $CeO_2$ ( $ZrO_2$ ), T- $ZrO_2$ ,  $\delta$ , C- $Yb_2O_3$ ) і чотирьох двофазних (C + F, C +  $\delta$ , F +  $\delta$ , F + T) областей.

**Ключові слова:** фазові рівноваги; діаграма стану; тверді розчини; періоди кристалічних ґраток.

\*Corresponding author: e-mail address: Kornienkookksana@ukr.net

© 2020 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/082015

## ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРОЙНОЙ СИСТЕМЕ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ, ЦЕРИЯ И ИТТЕРБИЯ ПРИ 1500 °С

Оксана А. Корниенко, Елена Р. Андриевская, Анна К. Барщевская

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, Киев, 03680, Украина

### Аннотация

По результатам рентгенофазового анализа исследованных образцов, построено изотермическое сечение тройной диаграммы состояния системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при температуре 1500 °С. Новых фаз при указанной температуре не выявлено. Установлено, что в системе образуются поля твердых растворов на основе кубической (F) модификации со структурой типа флюорита  $ZrO_2$  ( $CeO_2$ ), тетрагональной (T) модификации  $ZrO_2$ , кубической (C) модификации  $Yb_2O_3$ , а также упорядоченной фазы  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ), которая кристаллизуется в ромбоэдрической структуре. Предельная растворимость оксида церия в  $\delta$ -фазе составляет 12 мол.% вдоль сечения  $CeO_2$ - (60 мол.%  $ZrO_2$ -40 мол.%  $Yb_2O_3$ ). Параметры элементарной ячейки упорядоченной  $\delta$ -фазы изменяются от  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного образца содержащего 59.4 мол.%  $ZrO_2$ -1 мол.%  $CeO_2$ -39.6 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двухфазного образца (F +  $\delta$ ), содержащего 51 мол.%  $ZrO_2$ - 15 мол.%  $CeO_2$  - 34 мол.%  $Yb_2O_3$  и до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9028$  нм для трехфазного образца (F + C +  $\delta$ ), содержащего 48 мол.%  $ZrO_2$ -20 мол.%  $CeO_2$ -32 мол.%  $Yb_2O_3$ . Изотермическое сечение диаграммы состояния системы  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1500 °С характеризуется наличием одной трехфазной (C + F +  $\delta$ ), четырех однофазных (F- $CeO_2$ ( $ZrO_2$ ), T- $ZrO_2$ ,  $\delta$ , C- $Yb_2O_3$ ) и четырех двухфазных (C + F, C +  $\delta$ , F +  $\delta$ , F + T) областей.

**Ключевые слова:** фазовые равновесия; диаграмма состояния; твердые растворы; периоды кристаллических решеток

### Вступ

Темпи розвитку сучасних технологій потребують створення матеріалів з підвищеними характеристиками. Матеріали на основі цирконій (IV) оксиду, стабілізованого оксидами  $Ln_2O_3$ , можуть бути використані для створення функціональної та конструкційної кераміки. [1-4]. Діаграма стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  є фізико-хімічною основою для створення матеріалів конструкційного та функціонального призначення. Дані про термодинамічну стабільність твердих розчинів на основі оксидів цирконію, церію та іттербію у літературі відсутні, що обумовлює необхідність дослідження фазових рівноваг у потрійній системі  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$ . Фазові співвідношення в обмежувачих подвійних системах  $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  і  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [5-25].

На основі проведеного літературного огляду встановлено, що діаграму стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$  досліджено в роботах [5-8]. В області температур  $\leq 1500$  °С вказаної системи утворюються поля гомогенності на основі моноклінної M- $ZrO_2$  (0 до 1 мол.%  $CeO_2$ ) при 1100 °С, тетрагональної T- $ZrO_2$  (0 до 18 мол.%  $CeO_2$ ) та (2 до 18 мол.%  $CeO_2$ ) при 1500 та 1100 °С відповідно. Утворення кубічних твердих розчинів зі структурою типу флюориту F- $CeO_2$  спостерігається в концентраційному інтервалі 56 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С і від 73 до 100 мол.%  $CeO_2$  при 1100 °С. Зазначені тверді розчини розділені між собою двофазними полями (F+T) та (M+T), відповідно [8].

Фазові рівноваги в системі  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [9-12]. Елементи діаграми стану подвійної системи наведено в [11; 12]. Встановлено, що для подвійної системи  $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  характерно утворення граничних твердих розчинів з кубічною структурою двох типів: F- $CeO_2$  та C- $Yb_2O_3$ , між вказаними твердими розчинами спостерігається утворення двофазної області (C + F) [11; 12]. Гранична розчинність  $Yb_2O_3$  в F-модифікації  $CeO_2$  складає 25 мол.% при 1500 °С. Гетерогенна область розташована в концентраційному інтервалі 10-75 мол.%  $CeO_2$  при 1500 °С [12].

Фазові рівноваги у подвійній системі  $ZrO_2$ - $Yb_2O_3$  досліджено в [13-25]. Ліквідус системи характеризується наявністю максимуму при 2820 °С та 25 мол.%  $Yb_2O_3$ , а також мінімуму при 2400 °С та 85 мол.%  $Yb_2O_3$ . На ліквідусі знайдено перитектичну точку з координатами 2460 °С та 79 мол.%  $Yb_2O_3$ , в якій склад рідкої фази бере участь у перитектичному перетворенні  $L + F \rightleftharpoons C$ . Для даної системи характерно утворення областей гомогенності твердих розчинів на основі M- $ZrO_2$ , T-  $ZrO_2$ , F- $ZrO_2$ , а також C- $Yb_2O_3$  і упорядкованої  $\delta$ -фазы ( $Zr_3Yb_4O_{12}$ ), що кристалізується в ромбоэдричній структурі. При температурі вище 1630 °С  $\delta$ -фаза переходить у дефектну структуру типу флюориту F- $ZrO_2$  [25].

У даній роботі вперше побудовано изотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  при 1500 °С у всьому інтервалі концентрацій.

### Результати та їх обговорення

Як вихідні речовини використовували нітрати цирконію  $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  та церію  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , а також оксид  $Yb_2O_3$ . Попередньо вихідні оксиди просушували в муфелі при  $200\text{ }^\circ\text{C}$  (2 год). Для приготування шихт використовували концентраційний крок 1 - 5 мол%. Синтезовані порошки пресували в таблетки  $\varnothing = 5\text{ мм}$ ,  $h = 4\text{--}5\text{ мм}$  під тиском 10–30 МПа. Отримані зразки піддавали двоступеневій термообробці: прожарювання в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 1679 год, що дозволяє позбутися залишків нітратів, та відпал у печі з нагрівачами з дісиліциду молібдену ( $MoSi_2$ ) при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  протягом 150 год у повітрі, в результаті якого відбувається дифузійно-контрольоване вирівнювання складу відповідно з діаграмою стану системи. Зразки нагрівали від кімнатної до потрібної температури із швидкістю  $3.5\text{ град/хв}$ . Відпал зразків був безперервним. Охолодження проводили разом з піччю.

На установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK $\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр) проведено рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків. Крок сканування складав  $0.05\text{--}0.1$  град, експозиція 4 у діапазоні кутів  $2\theta$  від  $10$  до  $100^\circ$ . Для ідентифікації результатів РФА використовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Склади для дослідження фазових рівноваг в потрібній системі  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  розташовані вздовж п'яти перерізів:  $ZrO_2\text{--}(50\text{ мол.}\% CeO_2\text{--}50\text{ мол.}\% Yb_2O_3)$ ,  $ZrO_2\text{--}(15\text{ мол.}\% CeO_2\text{--}85\text{ мол.}\% Yb_2O_3)$ ,  $ZrO_2\text{--}(85\text{ мол.}\% CeO_2\text{--}15\text{ мол.}\% Yb_2O_3)$ ,  $CeO_2\text{--}(60\text{ мол.}\% ZrO_2\text{--}40\text{ мол.}\% Yb_2O_3)$ ,  $Yb_2O_3\text{--}(60\text{ мол.}\% ZrO_2\text{--}40\text{ мол.}\% CeO_2)$  та ізоконцентрати 20 мол.%  $ZrO_2$ . Експериментальні точки показано на рис. 1.

У потрібній системі  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  не встановлено утворення нових фаз. При дослідженій температурі в системі  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  утворюються поля твердих розчинів на основі тетрагональної (Т) модифікації  $ZrO_2$ , кубічної (С) модифікації  $Yb_2O_3$ , кубічної модифікації з структурою типу флюориту (F)  $CeO_2$  ( $ZrO_2$ ) та упорядкованої фази  $Zr_3Yb_4O_{12}$  ( $\delta$ ), що кристалізується в ромбодрічній структурі.

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 1). У табл. наведено хімічний та фазовий склад зразків, а також параметри елементарних комірок твердих розчинів, що утворюються в даній системі.

За допомогою концентраційних залежностей параметрів елементарних комірок (рис. 2–8). та даних про фазовий склад зразків визначали межі областей гомогенності.

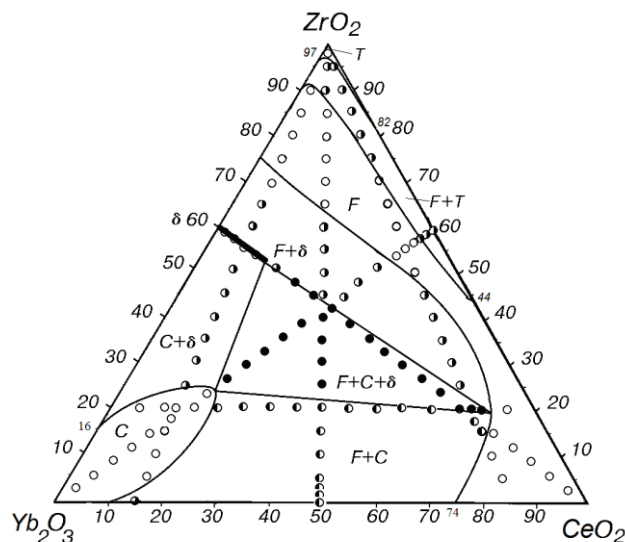


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  при температурі  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (○ – однофазні, ◐ – двофазні, ● – трифазні зразки)

Fig. 1 Isothermal section at  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  for the system  $ZrO_2\text{--}CeO_2\text{--}Yb_2O_3$  (○ – single-phase samples, ◐ – two-phase samples, ● – three-phase samples)

Тверді розчини на основі Т- $ZrO_2$  утворюються в куті діаграми з великою концентрацією цирконій (IV) оксиду. Вузьке

поле твердих розчинів на основі Т- $ZrO_2$  розташоване вздовж граничної подвійної системи  $ZrO_2\text{--}CeO_2$  (0–18 мол.%  $CeO_2$ ).

Розчинність  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  в  $\text{T-ZrO}_2$  становить  $\sim 1$  мол.%, що підтверджено даними РФА. При використаних режимах охолодження тверді розчини на основі тетрагональної модифікації  $\text{ZrO}_2$  не загартовуються. На дифрактограмах, отриманих при кімнатній температурі, присутні лінії, характерні для моноклінної (М) модифікації цирконій (IV) оксиду. Часткову стабілізацію Т-фази спостерігали за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) для ряду складів, що містять 95, 90 та 80 мол.%  $\text{ZrO}_2$  відповідно. Повністю стабілізовану тетрагональну модифікацію  $\text{T-ZrO}_2$  знайдено у двофазних зразках за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) у складах, що містять від 1 до 5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Наявність двофазної області (F + T) було визначено наступними складами: за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(85 мол.%  $\text{CeO}_2$ –15 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) у зразках, що містять 65, 70 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –однофазні (F); 75, 95 мол.%  $\text{ZrO}_2$ – двофазні (F + T) та перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) у зразках, що містять 5 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – двофазний (F– $\text{CeO}_2$  + T– $\text{ZrO}_2$ ) і 10 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  – однофазний (F– $\text{CeO}_2$ ), (табл.).

В області з низьким вмістом  $\text{ZrO}_2$  утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікації ітербій (III) оксиду, які мають значну протяжність. Поле твердих розчинів на основі С– $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вигнуто в бік обмежуючої подвійної системи  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ . Границя області гомогенності С-модифікації  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  проходить від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0–12 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) і  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (0–16 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ). Гранична розчинність С-фази за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) становить 24 мол.%  $\text{ZrO}_2$  (рис. 1). Параметри елементарної комірки при цьому змінюються від  $a = 1.0425$  нм для чистого  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 1.0447$  нм для трифазного зразка (С + F +  $\delta$ ), що містить 27 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –18 мол.%  $\text{CeO}_2$ –55 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Розчинність церій (IV) оксиду в С– $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$  досягає 20 мол.%  $\text{CeO}_2$ . Параметри елементарної комірки твердих розчинів на основі С– $\text{Yb}_2\text{O}_3$  вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$  змінюються від  $a = 1.0418$  нм для твердого розчину, що містить 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –75 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  до  $a = 1.0447$  нм для двофазного зразка (С + F), що містить 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –60 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (табл.).

Протяжність області гомогенності С-фази визначено за даними рентгенограм зразків наступних складів: за перерізом  $\text{ZrO}_2$ –(15 мол.%  $\text{CeO}_2$ –85 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) в інтервалі концентрацій від 5 до 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –

однофазні (С), 25 мол.%  $\text{ZrO}_2$  – двофазний–(С +  $\delta$ ); за перерізом  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{CeO}_2$ ) від 60 до 65 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –однофазні (С), 55 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ –трифазний (С+ $\text{F}$ + $\delta$ ); вздовж ізоконцентрати 20 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –5 мол.%  $\text{CeO}_2$ –однофазний (С), 20 мол.%  $\text{CeO}_2$ –двофазний (С + F).

Утворення твердих розчинів заміщення супроводжується зарядовою компенсацією, оскільки іон  $\text{Yb}^{3+}$  заміщується на іони  $\text{Ce}^{4+}$  ( $\text{Zr}^{4+}$ ) і компенсація збиткового позитивного заряду відбувається шляхом розміщення іонів Оксигену в міжвузлях, або шляхом захоплення електронів. Розчинність  $\text{Ce}^{4+}$  та  $\text{Zr}^{4+}$  у кристалічній ґратці кубічного твердого розчину С-типу пов'язана зі стеричним фактором як для подвійних граничних систем, так і для представленої потрійної системи. Оскільки  $\text{Ce}^{4+}$  характеризується більшим іонним радіусом (0.090 нм) у порівнянні з  $\text{Zr}^{4+}$  (0.079 нм) та  $\text{Yb}^{3+}$  (0.086), то при утворенні твердого розчину на основі С– $\text{Yb}_2\text{O}_3$  процес заміщення іонів  $\text{Yb}^{3+}$  на  $\text{Ce}^{4+}$  з термодинамічної точки зору протікатиме дещо складніше в порівнянні з  $\text{Zr}^{4+}$ . Внаслідок цього гранична розчинність  $\text{CeO}_2$  в кубічному твердому розчині С-типу становить 18 мол.%, в той час як максимальна розчинність  $\text{ZrO}_2$  дещо більша та становить 24 мол.% у потрійній системі  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  при 1500 °С.

У дослідженому ізотермічному перерізі найбільшу протяжність має область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації церій (цирконій) (IV) оксиду з структурою типу флюориту (F). Фази F– $\text{CeO}_2$  ( $\text{ZrO}_2$ ) утворюють безперервний ряд твердих розчинів та існують у рівновазі з усіма фазами, що спостерігаються в системі. Границі області гомогенності F-фази простягаються від відповідних координат у обмежуючих подвійних системах  $\text{CeO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (74–100 мол.%  $\text{CeO}_2$ ),  $\text{ZrO}_2$ – $\text{CeO}_2$  (0–44 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ) і  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Yb}_2\text{O}_3$  (75–90 мол.%  $\text{ZrO}_2$ ). Слід зазначити, що в концентраційному інтервалі від 20 до 40 мол.%  $\text{ZrO}_2$  відбувається звуження області гомогенності кубічних твердих розчинів типу флюориту. Зазначене звуження, напевно, пов'язано з переходом від кубічних твердих розчинів на основі F– $\text{CeO}_2$  до F– $\text{ZrO}_2$ .

Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів із структурою типу флюориту показано на рис. 2, 3, 5. Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F– $\text{CeO}_2$  за перерізом  $\text{CeO}_2$ –(60 мол.%  $\text{ZrO}_2$ –40 мол.%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ) змінюються від  $a = 0.5393$  нм для

однофазного зразка, що містить 3 мол.%  $ZrO_2$ –95 мол.%  $CeO_2$ –2 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.5334$  нм для двофазного зразка (C + F), що містить 18 мол.%  $ZrO_2$ –70 мол.%  $CeO_2$ –12 мол.%  $Yb_2O_3$  та до  $a = 0.5326$  нм для трифазного зразка (C + F +  $\delta$ ), що містить 21 мол.%  $ZrO_2$ –65 мол.%  $CeO_2$ –14 мол.%  $Yb_2O_3$  (рис. 5). За перерізом  $ZrO_2$ –(85 мол.%  $CeO_2$ –15 мол.%  $Yb_2O_3$ ) параметри елементарної комірки F- $CeO_2$  змінюються від  $a = 0.5366$  нм для твердого розчину, що містить 5 мол.%  $ZrO_2$ –80.75 мол.%  $CeO_2$ –14.25 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.5356$  нм для двофазного зразка (C + F), що містить 10 мол.%  $ZrO_2$ –76.5 мол.%  $CeO_2$ –13.5 мол.%  $Yb_2O_3$ , до  $a = 0.5323$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 20 мол.%  $ZrO_2$ –63.75 мол.%  $CeO_2$ –11.25 мол.%  $Yb_2O_3$ , а також до  $a = 0.5320$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 25 мол.%  $ZrO_2$ –63.75 мол.%  $CeO_2$ –11.25 мол.%  $Yb_2O_3$  (табл., рис. 2).

Вздовж ізоконцентрати 20 мол. %  $ZrO_2$  параметри  $\langle F-CeO_2 \rangle$  змінюються від  $a = 0.5351$  нм для твердого розчину, що містить 80 мол.%  $CeO_2$  до  $a = 0.5325$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 70 мол.%  $CeO_2$  та до  $a = 0.5316$  нм для двофазного зразка (F + C), що містить 60 мол.%  $CeO_2$  (табл.). Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту F- $ZrO_2$  за перерізом  $ZrO_2$ –(15 мол.%  $CeO_2$ –85 мол.%  $Yb_2O_3$ ) змінюються від  $a = 0.5123$  нм для граничного двофазного складу (T + F), що містить 95 мол.%  $ZrO_2$  до  $a = 0.5130$  нм для твердого розчину (F –  $ZrO_2$ ), що містить 90 мол.%  $ZrO_2$  та до  $a = 0.5174$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 65 мол.%  $ZrO_2$ . За перерізом  $ZrO_2$ –(50 мол.%  $CeO_2$ –50 мол.%  $Yb_2O_3$ ) параметри  $\langle F-$

$ZrO_2 \rangle$  змінюються від  $a = 0.5142$  нм для граничного складу твердого розчину (F- $ZrO_2$ ), що містить 85 мол.%  $ZrO_2$ –7.5 мол.%  $CeO_2$ –7.5 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.5193$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 60 мол.%  $ZrO_2$ –20 мол.%  $CeO_2$ –20 мол.%  $Yb_2O_3$  (табл., рис. 3). З використанням концентраційну залежність параметрів елементарних комірок F-фази встановлено, що область гомогенності твердих розчинів на основі F- $ZrO_2$  простягається від 64 до 89 мол.%  $ZrO_2$  за перерізом  $ZrO_2$ –(50 мол.%  $CeO_2$ –50 мол.%  $Yb_2O_3$ ) (рис 3).

Фаза зі структурою типу флюориту присутня у двофазних (C + F), (T + F), (F +  $\delta$ ) і трифазній (F + C +  $\delta$ ) областях.

У потрійній системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  при температурі 1500 °C присутня упорядкована фаза ромбоєдричної структури. Гранична розчинність церій (IV) оксиду в  $\delta$ -фазі складає 12 мол.% за перерізом  $CeO_2$ –(60 мол.%  $ZrO_2$ –40 мол.%  $Yb_2O_3$ ). Область гомогенності на основі  $ZrO_2$  у  $\delta$ -фазі, так саме, як і у подвійній системі  $ZrO_2$ – $Yb_2O_3$ , відсутня. Фазовий склад зразків однозначно інтерпретується даними рентгенівського аналізу (табл.). Параметри елементарної комірки упорядкованої  $\delta$ -фази змінюються від  $a = 0.9654$  нм,  $c = 0.8935$  нм для однофазного зразка, що містить 59.4 мол.%  $ZrO_2$ –1 мол.%  $CeO_2$ –39.6 мол.%  $Yb_2O_3$  до  $a = 0.9742$  нм,  $c = 0.9012$  нм для двофазного зразка (F +  $\delta$ ), що містить 51 мол.%  $ZrO_2$ –15 мол.%  $CeO_2$ –34 мол.%  $Yb_2O_3$  та до  $a = 0.9759$  нм,  $c = 0.9036$  нм для трифазного зразка (F + C +  $\delta$ ), що містить 48 мол.%  $ZrO_2$ –20 мол.%  $CeO_2$ –32 мол.%  $Yb_2O_3$  (табл.).

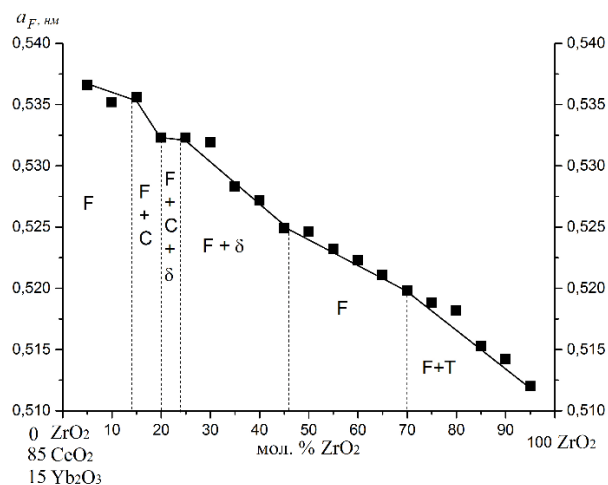


Рис. 2 Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом  $ZrO_2$ –(85 мол.%  $CeO_2$ –15 мол.%  $Yb_2O_3$ ) у системі  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  після відпау зразків при 1500 °C  
Fig. 2 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $ZrO_2$ –(85 mol %  $CeO_2$ –15 mol %  $Yb_2O_3$ ) section in the system  $ZrO_2$ – $CeO_2$ – $Yb_2O_3$  heat treated at 1500 °C

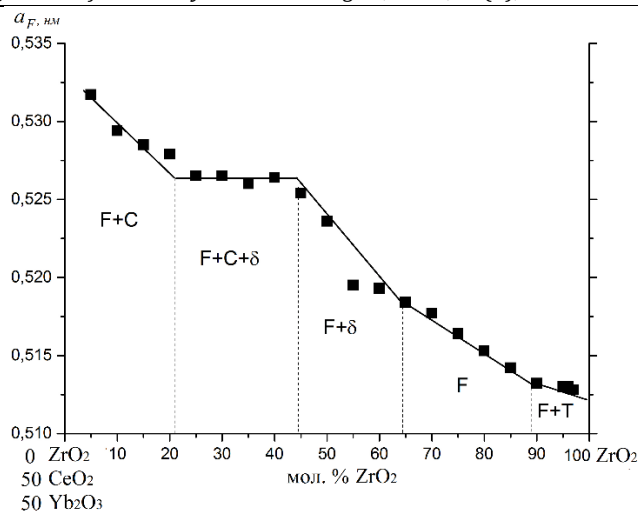


Рис. 3. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F) за перерізом  $ZrO_2$ -(50 мол.%  $CeO_2$ -50 мол.%  $Yb_2O_3$ ) у системі  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 3. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $ZrO_2$ -(50 mol%  $CeO_2$ -50 mol%  $Yb_2O_3$ ) section in the system  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  heat treated at 1500 °C

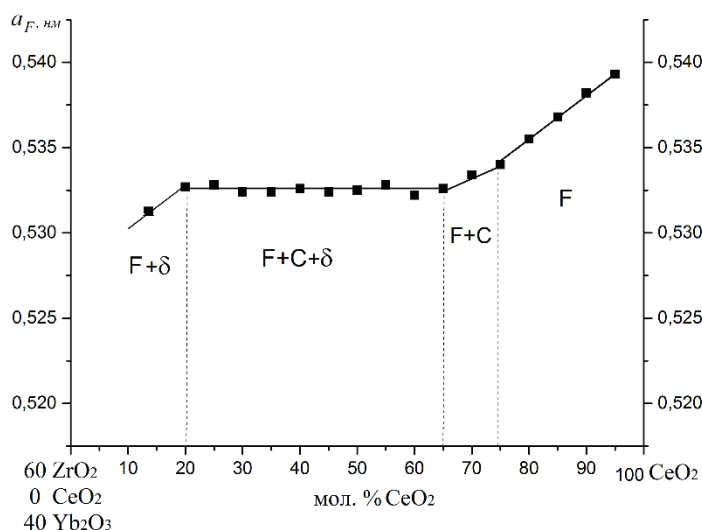


Рис. 4. - Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F- $CeO_2$ , ●) за перерізом  $CeO_2$ -(60 мол.%  $ZrO_2$ -40 мол.%  $Yb_2O_3$ ) у системі  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 4. Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on fluorite-type (F) along the  $CeO_2$ -(60 mol%  $CeO_2$ -40 mol%  $Yb_2O_3$ ) section in the system  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  heat treated at 1500 °C

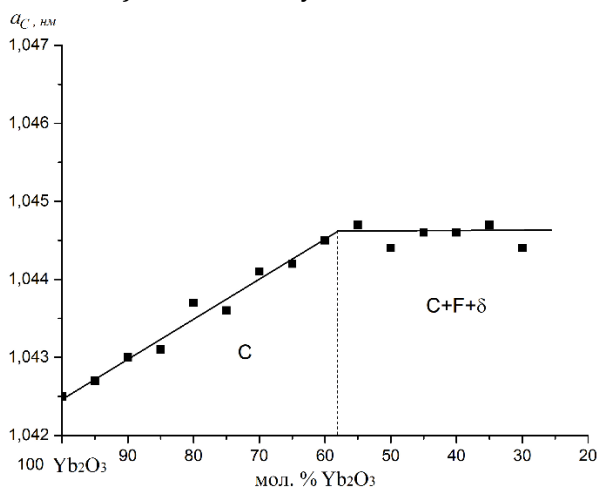


Рис. 5. - Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок кубічних твердих розчинів C- $Yb_2O_3$ , за перерізом  $Yb_2O_3$ -(60 мол.%  $ZrO_2$ -40 мол.%  $CeO_2$ ) після відпалу зразків при 1500 °C  
 Fig. 5 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C- $Yb_2O_3$  along the  $Yb_2O_3$ -(60 mol%  $ZrO_2$ -40 mol%  $CeO_2$ ) section in the system  $ZrO_2$ - $CeO_2$ - $Yb_2O_3$  heat treated at 1500 °C

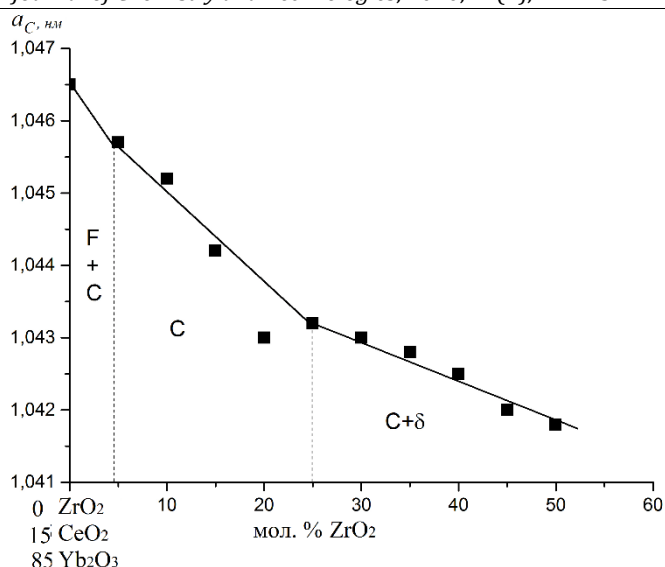


Рис. 6. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за перерізом ZrO<sub>2</sub>-(15 мол.% CeO<sub>2</sub>-85 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) після відпалу зразків при 1500 °С  
 Fig. 6 Concentration dependences of lattice parameters for solid solutions based on C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> along the ZrO<sub>2</sub>-(15 mol% CeO<sub>2</sub>-85 mol% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) section in the system ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heat treated at 1500 °C

Отже, з отриманих даних щодо будови ізотермічного перерізу діаграми стану потрійної системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> випливає, що за температури 1500 °C утворюються області гомогенності твердих розчинів на основі вихідних компонентів різної протяжності, а також упорядкована δ-фаза. Найбільшу площу ізотермічного перерізу займають тверді розчини типу флюориту. Область гомогенності кубічних твердих розчинів на основі C-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> направлена у бік кубічних розчинів типу флюориту, оскільки вони мають подібну структуру кристалічних ґраток. Незначну площу ізотермічного перерізу займають області гомогенності на основі твердого розчину T-ZrO<sub>2</sub> та упорядкованої фази Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (δ).

### Висновки

За допомогою методу рентгенофазового аналізу вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та

побудовано ізотермічний переріз зазначеної діаграми стану при 1500 °C. Внаслідок термодинамічної стабільності упорядкованої фази Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (δ) ізотермічний переріз потрійної діаграми стану потрійної системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризується наявністю однієї трифазної області (C + F + δ). Гранична розчинність церій (IV) оксиду в δ- фазі складає 12 мол.% за перерізом CeO<sub>2</sub>-(60 мол.% ZrO<sub>2</sub>-40 мол.% Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Встановлено, що ізотермічний переріз потрійної діаграми стану системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> за 1500 °C характеризується утворення безперервного ряду твердих розчинів на основі фази типу флюориту. Отримані результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів з метою одержання нових керамічних матеріалів з покращеними властивостями конструкційного та функціонального призначення.

Table  
 Phase Composition and Lattice Parameters of the Phases in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System, Annealed at 1500°C for 150 hin Air (X-Ray Diffraction (XRD) Data)

Хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз системи ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> після випалу зразків за 1500 °C, 150 год. (за даними РФА)

Таблиця

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм за даними РФА	Параметри елементарних комірок фаз, нм (a ± 0.0002)	
ZrO <sub>2</sub>	CeO <sub>2</sub>	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		<F> a	<C> a
1	2	3	4	5	6
Переріз ZrO <sub>2</sub> - (50 мол. % CeO <sub>2</sub> - 50 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
5	47.5	47.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0.5317	-
10	45	45	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0.5294	-
15	42.5	42.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0.5285	-

Продовження таблиці					
1	2	3	4	5	6
20	40	40	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0.5279	-
25	37.5	37.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	0.5265	-
30	35	35	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	0.5265	-
35	32.5	32.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	0.5260	-
40	30	30	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	0.5264	-
45	27.5	27.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5236	-
50	25	25	<F-ZrO <sub>2</sub> > + δ	0.5236	-
55	22.5	22.5	<F-ZrO <sub>2</sub> > + δ	0.5195	-
60	20	20	<F-ZrO <sub>2</sub> > + δ	0.5193	-
65	17.5	17.5	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5184	-
70	15	15	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5177	-
75	12.5	12.5	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5164	-
80	10	10	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5153	-
85	7.5	7.5	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5142	-
90	5	5	<F-ZrO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> > (a = 0.5120, c = 0.5137)	0.5132	-
95	2.5	2.5	<F-ZrO <sub>2</sub> > ↓ + <T-ZrO <sub>2</sub> >* осн.	0.5130	-
96	2	2	<T-ZrO <sub>2</sub> >*↑↑ + <F-ZrO <sub>2</sub> > ↓	0.5130	-
97	1.5	1.5	<T-ZrO <sub>2</sub> >* + <F-ZrO <sub>2</sub> > сл. ↓↓	0.5128	-
98	1	1	<T-ZrO <sub>2</sub> >*	-	-
99	0.5	0.5	<T-ZrO <sub>2</sub> >*	-	-
Переріз ZrO <sub>2</sub> - (15 мол. % CeO <sub>2</sub> - 85 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
5	14.25	80.45	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-	1.0457
10	13.5	76.5	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-	1.0452
15	12.75	72.25	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-	1.0442
20	12	68	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	-	1.0430
25	11.25	63.75	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0432
30	10.5	59.5	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0430
35	9.75	9.75	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0428
40	9	51	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0425
45	8.25	46.75	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0420
50	7.5	42.5	<C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	-	1.0418
55	6.75	38.25	δ	-	-
60	6	34	<F-ZrO <sub>2</sub> > + δ	0.5177	-
65	5.25	29.75	<F-ZrO <sub>2</sub> > + δ	0.5174	-
70	4.5	25.5	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5166	-
75	3.75	21.25	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5155	-
80	3	17	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5145	-
85	2.25	12.75	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5135	-
90	8.5	1.5	<F-ZrO <sub>2</sub> >	0.5130	-
95	0.75	4.25	<F-ZrO <sub>2</sub> > осн. + <T-ZrO <sub>2</sub> >*	0.5123	-
Переріз ZrO <sub>2</sub> - (85 мол. % CeO <sub>2</sub> - 15 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
5	80.75	14.25	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5366	-
10	76.5	13.5	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5352	-
15	72.5	12.75	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0.5356	-
20	68	12	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + δ	0.5323	-
25	63.75	11.25	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5323	-
30	59.5	10.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5319	-
35	55.25	9.75	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5283	-
40	51	9	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5272	-
45	46.75	8.25	<F-CeO <sub>2</sub> > + δ	0.5249	-
50	46.75	8.25	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5246	-
55	38.25	6.75	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5232	-
60	34	6	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5223	-
65	29.75	5.25	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5211	-
70	25.5	4.5	<F-CeO <sub>2</sub> >	0.5198	-
75	21.25	3.75	<F-CeO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> > (a = 0.5138, c = 0.5178)	0.5188	-
80	17	3	<F-CeO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> > (a = 0.5136, c = 0.5181)	0.5182	-
85	12.75	2.25	<F-CeO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> >** (a = 0.5129, c = 0.5170)	0.5153	-
90	8.5	1.5	<F-CeO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> >** (a = 0.5129, c = 0.5167)	0.5142	-
95	4.25	0.75	<F-CeO <sub>2</sub> > + <T-ZrO <sub>2</sub> >** (a = 0.5125, c = 0.5176)	0.5120	-
Переріз CeO <sub>2</sub> - (60 мол. % ZrO <sub>2</sub> - 40 мол. % Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )					
59.4	1	39.6	δ (a = 0.9654, c = 0.8935)	-	-
58.8	2	39.2	δ (a = 0.9665, c = 0.8942)	-	-



Продовження таблиці					
1	2	3	4	5	6
58.2	3	38.8	$\delta$ ( $a = 0.9664, c = 0.8948$ )	-	-
57.6	4	38.4	$\delta$ ( $a = 0.9676, c = 0.8956$ )	-	-
57	5	38	$\delta$ ( $a = 0.9684, c = 0.8966$ )	-	-
54	10	36	$\delta$ ( $a = 0.9720, c = 0.8994$ )	-	-
51	15	34	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9742, c = 0.9012$ )	0.5318	-
48	20	32	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9759, c = 0.9036$ )	0.5327	-
45	25	30	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9762, c = 0.9035$ )	0.5328	-
42	30	28	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9813, c = 0.9028$ )	0.5324	-
39	35	26	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9629, c = 0.9160$ )	0.5324	-
36	40	24	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9672, c = 0.8958$ )	0.5326	-
33	45	22	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$ ( $a = 0.9694, c = 0.8977$ )	0.5324	-
30	50	20	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5325	-
27	55	18	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5328	-
24	60	16	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5322	-
21	65	14	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	0.5326	-
18	70	12	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle$	0.5334	-
15	75	10	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5340	-
12	80	8	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5355	-
9	85	6	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5368	-
6	90	4	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5382	-
3	95	2	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5393	-
Переріз $Yb_2O_3$ - (60 мол. % $ZrO_2$ - 40 мол. % $CeO_2$ )					
60	40	0	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5299	-
59.4	39.6	1	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5231	-
58.8	39.2	2	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5237	-
58.2	38.8	3	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5238	-
57.6	38.4	4	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5231	-
57	38	5	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle T-ZrO_2 \rangle$	0.5229	-
54	36	10	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5231	-
51	34	15	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$ сл.	0.5223	-
48	32	20	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta$	-	-
45	30	25	$\langle F-CeO_2 \rangle + \delta \uparrow$	-	-
42	28	30	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0444
39	26	35	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0447
36	24	40	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0446
33	22	45	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0446
30	20	50	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0444
27	18	55	$\langle F-CeO_2 \rangle + \langle C-Yb_2O_3 \rangle + \delta$	-	1.0447
24	16	60	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0445
21	14	65	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0442
18	12	70	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0441
15	10	75	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0436
12	8	80	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0437
9	6	85	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0431
6	4	90	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0430
3	2	95	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0427
0	0	100	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0425
Ізоконцентрація 20 мол. % $ZrO_2$					
20	5	75	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0418
20	10	70	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle$	-	1.0433
20	20	60	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	-	1.0447
20	25	55	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5266	1.0457
20	30	50	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5269	1.0461
20	35	45	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5276	1.0466
20	45	35	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5281	1.0563
20	50	30	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5284	1.0573
20	55	25	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5297	-
20	60	20	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle$	0.5316	-
20	70	10	$\langle C-Yb_2O_3 \rangle + \langle F-CeO_2 \rangle + \delta$	0.5325	-
20	75	5	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5340	-
20	80	0	$\langle F-CeO_2 \rangle$	0.5351	-

\*За заданих умов ( $T = 1500$  °C, 150 год., на повітрі) тетрагональна (Т) модифікація  $ZrO_2$  не загартовується, замість неї спостерігали утворення моноклінної (М) модифікації  $ZrO_2$ ;

\*\* Спостерігали часткову стабілізацію T-ZrO<sub>2</sub>. Умовні позначення фаз: <T> – тверді розчини на основі тетрагональної модифікації ZrO<sub>2</sub>; <C> – тверді розчини на основі кубічної модифікації Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>); δ – упорядкована фаза Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ромбоєдричної структури.  
Notes: <T> is a solid solution based on the tetragonal modification of ZrO<sub>2</sub>; <C> is a solid solution based on the cubic modification of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; <F> is a solid solution based on the cubic fluorite-type modification of CeO<sub>2</sub>(ZrO<sub>2</sub>); δ - intermediate phase with orthorhombic structure Zr<sub>3</sub>Yb<sub>4</sub>O<sub>12</sub>. \*Tetragonal T-ZrO<sub>2</sub> modification does not quench in conditions in question (T = 1500°C, 150 h in air) and monoclinic M-ZrO<sub>2</sub> forms instead. \*\* Partial stabilization of T-phases was observed.

## Bibliography

- [1] Phase equilibria in the Systems with ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Z. Haladzhun, O. Trishchuk, N. Figol [et al.] // Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 2020. – 260 p.
- [2] Phase Equilibria in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1600°C / E.R.Andrievskaya, O.A.Kornienko, A.I. Bykov, A.V. Sameluk // Powder Metall. Met. Ceram.- 2020 – V. 58, N 11/12. – P. 714–724.
- [3] ZrO<sub>2</sub> 9.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.6Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion /M. Bahamirian , S.M.M. Hadavi , M. [et al.] // Journal of Asian Ceramic Societies – 2020. – V. 8. - № 3 – P. 898–908.
- [4] High Temperature Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology / M. Kaplan, M. F. Ebeoglugil, I. Birlik [et al.] // Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering - 2014 – V. 14. – P. 117–128.
- [5] Корнієнко О.А.. Фазові рівноваги в системі ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температурі 1500 °С / О.А. Корнієнко// Вісник Одеського Національного університету. Серія Хімія. – 2019. – V. 24. , N 2 (70). – P. 71–83.
- [6] Yoshimura M. The confirmation of phase equilibria in the system ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> below 1400 °C / M. Yoshimura, E. Tani, S. Somiya // Solid State Ionics.- 1981- N3/4. – P. 477–481.
- [7] Tani E. Revised phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> below 1400 °C. /E. Tani, M. Yoshimura, S. Somiya // J. Am. Ceram. Soc. – 1983 - V. 66, 7. – P. 506–510.
- [8] A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> system in air. / P. Duran, M. Gonzales, C. Moure [et al.] // J. Mater. Sci. – 1990 – V. 25. – P. 5001–5006.
- [9] X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- substituted CeO<sub>2</sub> / B. P. Mandal, V. Grover, M. Roy, A. K. Tayagi // Journal of Amer. Soc.- 2007. - Vol. 90, N 9. - P 2961 – 2965.
- [10] Adachi G. The binary rare earth oxides / G. Adachi, N. Imanaka // Chemical Reviews - 1998. - V. 98. - P. 1479 – 1514.
- [11] Andrievskaya E. R. of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 –600 °C/ E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A. V. Sameliu, Z. D. Bohatyriova // J. of the Europ. Ceram. Soc. – 2019. – V.39. – P. 2930–2935.
- [12] Корнієнко О.А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °С / О. А. Корнієнко // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія – 2016. – Вип. 24(2). – С. 94–101.
- [13] Thormber M.R. Summerville E. Mixed oxides of hte typu MO<sub>2</sub> (fluorite) – M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> very phase studies in the system ZrO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Sc, Yb, Er, Dy) / M. R. Thormber, D. J. M. Bevan // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 1. – P. 545–553.
- [14] Rouanet A. Contribution a l’etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these / A. Rouanet // Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract. – 1971. – V. 8, № 2. – P. 161–180.
- [15] Fabrichnaya O. Thermodynamic assessment of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / O. Fabrichnaya, H. J. Seifert H. J. // Calphad – 2010. – V. 34. – P. 206–214.
- [16] Perez Structural and Chemical Characterization of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System by HAADF-STEM and HRTEM / C. Angeles-Chavez, P. Salas, L.A. Díaz-Torres [et al.] // Microsc. Microanal. – 2009 – V. 15. – P. 46–53.
- [17] Corman G. S. Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / G. S. Corman, V. S. Stubican // Journal of the American Ceramic Society – 1985. – V. 68 – Iss. 4. – P. 174–181.
- [18] Lopato L. M. Synthesis of some tsirkantov (gafnata) REE / L. M. Lopato, V. P. Red’ko, G. I. Gerasimuk // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 1990. – № 4 – P. 73–75.
- [19] Lakiza S. M. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C / S. M. Lakiza, V. P. Red’ko, L. M. Lopato // Powder Metallurgy and Metal Ceramics – 2008. – V. 47, No. 3/4. – P. 60–69.
- [20] Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // M. Ilatovskaia, S. Sun, I. Saenko [et al.] // J. Phase Equilib. Diffus. – 2020. – V.41. – P. 311–328
- [21] New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters/ O. Fabrichnaya, S.M. Lakiza, M.J. Kriegel [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2015. – V.35. – P. 2855–2871.
- [22] Lakiza S. M. Physicochemical materials research Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase diagram. IV. Vertical sections. / Lakiza S. M., Red’ko V. P, and Lopato L. M. // Powd. Metall. and Metal Ceram. – 2008. – V. 47, N. 9/10. – P. 577 – 585.
- [23] Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System at High Temperatures / V.L. Stolyarova, S.I. Lopatin, O.B. Fabrichnaya, and S.M. Shugurov // Rapid Commun. Mass Spectrom. – 2014. – V. 28. – P. 109–114.
- [24] Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO<sub>2</sub>-rich region of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system / M. Gonzalez, C. Moure, J. R. Jurado, P. Duran // J. Mater. Sci. – 1993. – V. 28. – P. 3451–3456.
- [25] Фазовые равновесия в системе ZrO<sub>2</sub> –Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 1100 °С / О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. И. Быков, Ж. Д. Богатырева // Вісник Одеського національного університету. Серія хімія. – 2018. – Том 23. – № 1 (65). – С. 83–95.

## References

- [1] Haladzhun, Z., Trishchuk, O., Figol, N., Volyk, N., Bandazheuski, Y., Dubovaya, N. (2020). Phase equilibria in the Systems with ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Innovative scientific researches: European development trends and regional aspect. – 4th ed. – Riga, Latvia : “Baltija Publishing”, 260, ISBN: 978-9934-588-38-9* <https://doi.org/10.30525/978-9934-588-38-9-58>.
- [2] Andrievskaya, E.R., Kornienko, O.A., Bykov, A.I., Sameluk, A.V. (2020). Phase Equilibria in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System at 1600°C. *Powder Metall. Met. Ceram. 58(11/12), 714–724.* <https://doi.org/10.1007/s11106-020-00128-7>.

- [3] Bahamirian, M., Hadavi, S.M.M., Farvizi, M., Keyvani, A., Rahimpour, M.R. (2020).  $ZrO_2$  9.5Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.6Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5.2Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a promising TBC material with high resistance to hot corrosion. *J. of Asian Ceram. Societ.* <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793474>.
- [4] Mustafa, KAPLAN, Mehmet Faruk EBEOĞLUGİL, Işıl BİRLİK, Recep YİĞİT, Erdal ÇELİK and Eşref AVCİ High (2014) Temperature Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Insulation Coatings on Ag Tapes for Magnet Technology. *Afyon Kocatepe University Journal of Science and Engineering* 14, 117-128.
- [5] Kornienko, O. (2019). Phase relations studies in the ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>-Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1500 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 24, 2 (70), P 71-83. [https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2\(70\).169231](https://doi.org/10.18524/2304947.2019.2(70).169231)
- [6] Yoshimura, M., Tani, E., Somiya, S. (1981). The confirmation of phase equilibria in the system ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> below 1400 °C. *Solid State Ionics.* 3/4, 477-481.
- [7] Tani E., Yoshimura M., Somiya S. (1983). Revised phase diagram of the system ZrO<sub>2</sub> -CeO<sub>2</sub> below 1400 °C. *J. Am. Ceram. Soc.* 66 (7), 506-510.
- [8] Duran P., Gonzales M., Moure C., Jurado J.R., Pascual C. (1990). A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO<sub>2</sub> - CeO<sub>2</sub> system in air. *J. Mater. Sci.* 25, 5001-5006.
- [9] Mandal, B. P. (2007). X-Ray diffraction and raman spectroscopic Investigation on the phase relation in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- substituted CeO<sub>2</sub>. *J. of Amer. Soc.* 90 (9), 2961 - 2965.
- [10] Adachi, G., Imanaka, N. (1998). The binary rare earth oxides. *Chemical Reviews.* 1479 - 1514.
- [11] Andrievskaya, E. R., Kornienko, O. A., Bykov, O. I., Sameliu, A. V., Bohatyriova Z. D. (2019). Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500 -600 °C. *J. of the Europ. Ceram. Soc.* 39, 2930-2935.
- [12] Kornienko, O.A. (2016). Interaction of the ceria with ytterbia at temperature 1100 °C *Bulletin of Dnipropetrovsk University. Series Chemistry.* 24(2), 94-101.
- [13] Thormber, M.R., Bevan, D.J.M. (1970). Summerville E. Mixed oxides of hte typy MO<sub>2</sub> (fluorite) - M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> very phase studies in the system ZrO<sub>2</sub>-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M=Sc, Yb, Er, Dy). *J.Solid State Chem.* 1, P.545-553.
- [14] Rouanet, A. (1971). Contribution a l'etude des systemes zirconia - oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these. *Rev. Intern. Hautes Temper. et Refract.* 8 (2), 161-180.
- [15] Fabrichnaya, O., Seifert, H. J. (2010). Thermodynamic assessment of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *Calphad.* 34, 206-214.
- [16] Angeles-Chavez, C., Salas, P., Díaz-Torres, L.A., E. de la Rosa, Esparza, R., Perez, R. (2009). Structural and Chemical Characterization of Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System by HAADF-STEM and HRTEM. *Microsc. Microanal.* 15, 46-53.
- [17] Corman G. S., Stubican V. S. (1985). Phase Equilibria and Ionic Conductivity in the System ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. of the Amer. Ceram. Soc.* 68 (4), 174-181. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15293.x
- [18] Lopato L. M., Red'ko V. P., Gerasimuk G. I. (1990). Synthesis of some tsirkanatov (gafnata) REE. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 4, 73-75.
- [19] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram. I. Isothermal sections at 1250 and 1650°C. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (3/4), 60-69. <https://doi.org/10.1007/s11106-008-9006-6>
- [20] Ilatovskaia M., Sun S., Saenko I., Savinykh G, Fabrichnaya O. (2020) Experimental Investigation of Phase Relations in the ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System *J. Phase Equilib. Diffus.* 41, 311-328 <https://doi.org/10.1007/s11669-020-00790-9>.
- [21] Fabrichnaya O., Lakiza S.M., Kriegel M.J., Seidel J., Savinykh G., Schreiber G. (2015) New Experimental Investigations of Phase Relations in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Systems and Assessment of Thermodynamic Parameters *J. Eur. Ceram. Soc.* 35, 2855-2871. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.03.037>
- [22] Lakiza S. M., Red'ko V. P., Lopato L. M. (2008). Physicochemical materials research Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase diagram. IV. Vertical sections. *Powder Metall. and Metal Ceram.* 47 (9/10), 577-585.
- [23] Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Fabrichnaya O.B., Shugurov S.M. (2014) Mass Spectrometric Study of Thermodynamic Properties in the Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> System at High Temperatures. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 28, 109-114.
- [24] Gonzalez M., Moure C., Jurado J. R., Duran P. (1993). Solid-state reaction, microstructure and phase relations in the ZrO<sub>2</sub>-rich region of the ZrO<sub>2</sub>-Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system. *J. Mater. Sci.* 28, 3451-3456. DOI: 10.1007/BF01159821
- [25] Kornienko O.A., Andrievskaya O.R., Bykov O.I., Bohatyryva J. D. (2018). Phase equilibria in the ZrO<sub>2</sub> - Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system at 1100 °C. *Odesa National University Herald. Chemistry.* 23( 1), 83-95.