

Оригинальные статьи

Научная статья

УДК 541.12.012+ 546.831

<https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия

П. П. Федоров✉, Е. В. Чернова

*Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук
ул. Вавилова, 38, Москва 119991, Российская Федерация*

Аннотация

Проанализированы литературные данные по исследованию фазовых равновесий в системах диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. Приведены вероятные схемы низкотемпературных фазовых равновесий в системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ с учетом третьего закона термодинамики.

Табулированы координаты невариантных превращений в этих системах. Признаком неравновесных состояний является наблюдение бездиффузионных процессов упорядочения твердых растворов. Методом модифицированной криоскопии рассчитаны коэффициенты распределения оксидов скандия и иттрия при кристаллизации расплава ZrO_2 .

Обсуждены возможности существования набора упорядоченных фаз в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и размытого фазового перехода в кубической модификации диоксида циркония.

Ключевые слова: оксид циркония, оксид иттрия, оксид скандия, твердые растворы, упорядочение, фазовые диаграммы, коэффициенты распределения

Источник финансирования: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда №22-13-00167 <https://rscf.ru/project/22-13-00167>

Для цитирования: Федоров П. П., Чернова Е. В. Фазовые диаграммы систем диоксида циркония с оксидами иттрия и скандия. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

For citation: P. P. Fedorov, E. V. Chernova. Phase diagrams of zirconium dioxide systems with yttrium and scandium oxides. *Condensed Matter and Interphases*. 2023;25(2): 257–267. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2023.25/11106>

✉ Федоров Павел Павлович, e-mail: ppfedorov@yandex.ru

© Федоров П. П., Чернова Е. В., 2023



1. Введение

Фазовые диаграммы являются физико-химической основой синтеза функциональных материалов. Кроме того они позволяют прогнозировать поведение материала в условиях эксплуатации. Твердые растворы оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) R_2O_3 в высокотемпературных кубических модификациях диоксида циркония $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ являются одними из самых тугоплавких оксидов с температурой плавления выше 2700 °С [1, 2]. Материалы на их основе находят широкое применение в виде ювелирных кристаллов (фианиты) [3, 4], тугоплавкой и коррозионно-стойкой керамики [5–9]. Высокая анионная проводимость этих твердых растворов сочетается с низкой теплопроводностью [10]. Эти обстоятельства обуславливают применение соответствующих материалов в электрохимических устройствах (топливные элементы, кислородные сенсоры) [11–13], а также в качестве термобарьерных покрытий [14, 15]. Материалы на основе диоксида циркония являются основой ядерного топлива с инертной матрицей [16].

Исследованию фазовых равновесий в системах $ZrO_2-R_2O_3$ посвящено огромное количество работ, однако результат не может вызывать удовлетворения. Эти системы изучались различными группами исследователей. Сводка данных приведена в работах [17, 18]. Полученные результаты для разных РЗЭ плохо стыкуются друг с другом. Трудности связаны как с высокими температурами плавления, так и с очень большими промежутками времени, требуемыми для достижения равновесия в низкотемпературной области [19–22]. Низкотемпературными мы, как и предыдущих работах, будем называть области фазовых диаграмм, где время, требуемое для установления равновесия, превышает год. Кубические твердые растворы $Zr_{1-x}R_xO_{2-0.5x}$ очевидно термодинамически неустойчивы при невысоких температурах. Однако ничтожно малые коэффициенты диффузии катионов [23] предотвращают распад твердых растворов, что делает соответствующие материалы устойчивыми неопределенно долгое время при температурах, близких к комнатной. Недостаточность отжига, использованных в ряде работ, была продемонстрирована исследователями из Tokyo Institute of Technology [24, 25]. В частности, оказалось, что температура эвтектического распада твердого раствора на основе среднетемпературной тетрагональной модификации в системе $ZrO_2-Er_2O_3$, опре-

деленная в работе [26], была занижена примерно на 500 °С [24].

Синтез образцов в гидротермальных условиях, конечно, резко ускоряет процессы фазообразования в тугоплавких оксидных системах [2, 27]. Однако при этом возникают дополнительные проблемы, связанные, в частности, с загрязнением образцов ионами гидроксила, искажающими картину фазовых равновесий [28]. Кроме того, образующиеся нанокристаллы промежуточных фаз зачастую «застывают» в метастабильных состояниях [29–30].

Целью данной работы является критический анализ имеющихся данных по исследованию фазовых равновесий в ключевых системах $ZrO_2-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ и построение предполагаемых фазовых диаграмм с экстраполяцией до абсолютного нуля температуры в соответствии с третьим законом термодинамики.

2. Методика анализа

В данной работе применена методология, использованная нами ранее в работах [31–33]. Согласно следствию из третьего закона термодинамики при стремлении температуры к абсолютному нулю в квазиравновесных процессах должны исчезать все фазы переменного состава посредством распада или стягивания составов к стехиометрическим [20, 34]. При этом кривые предельной растворимости должны иметь вертикальные касательные при приближении к абсолютному нулю температуры [33]. Вторым важным термодинамическим условием является так называемое правило Юм-Розери, согласно которому при появлении упорядоченной фазы с узкой областью гомогенности область существования соседней неупорядоченной фазы должна резко сужаться [35].

Соответствующий подход с использованием экстраполяции наиболее надежных экспериментальных данных при изучении фазовых равновесий позволяет, проводя экстраполяцию фазовых полей в область низких температур, получать информацию для тех областей фазовых диаграмм, где эксперимент, направленный на реализацию равновесных состояний, сильно затруднен или попросту невозможен. Ранее нами таким образом была намечена схема фазовых равновесий в системе $ZrO_2-Er_2O_3$ [22].

Альтернативной методикой является термодинамическое компьютерное моделирование фазовых равновесий. Построение термодинамических моделей изучаемых систем – иде-

альная цель, к которой надо стремиться [36–38]. Однако здесь имеются проблемы, связанные, в том числе, с определением термодинамических свойств фаз переменного состава и с выбором достоверных экспериментальных данных для их обработки [39–42]. Термодинамическое моделирование фазовых равновесий в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ проведено в работах [43–46]. Результаты существенно расходятся.

3. Результаты

3.1. Система $ZrO_2 - Y_2O_3$

Система $ZrO_2 - Y_2O_3$ является классической и модельной. Она изучалась различными группами исследователей [17, 18, 47]. Равновесия твердое-жидкое исследовали Rouanet [48], Noguchi и др. [49], Лопато и др. [50]. Наиболее детальные исследования фазовых равновесий в твердом состоянии проведены в работах Pascual и Duran [51] и Stubican и др. [52], с продолжительностью отжига до 8 месяцев. Эти работы дали довольно близкие между собой результаты.

За основу взяты данные работы Pascual и Duran, см. рис. 1а. В этой работе образцы отжигали 3 часа при 2000 °С, 10 часов при 1800 °С и 385 часов при 1450 °С, что выглядит приемлемо [22]. Однако очевидно, что использован-

ные в этой работе 8 месяцев для отжига при 800 °С совершенно недостаточны. Скорректированная картина фазовых равновесий представлена на рис. 1б. При этом на рисунок нанесены обозначения фазового состава образцов, отожженных и закаленных в работе Pascual и Duran (полученные символы отвечают двухфазным образцам).

В системе образуются обширные области гетеровалентных твердых растворов на основе высокотемпературной модификации ZrO_2 со структурой флюорита (фаза F, пр. группа $Fm\bar{3}m$) и низкотемпературной кубической модификации Y_2O_3 (фаза С, тип биксбиита, пр. группа $Ia\bar{3}$). Хотя тип биксбиита является производным от типа флюорита с упорядоченным расположением вакансий [53], наличие двухфазной области F+C на фазовой диаграмме было надежно зафиксировано еще Duwes и др. [36].

Растворение оксида иттрия в высокотемпературной модификации ZrO_2 стабилизирует структуру флюорита, и на кривой ликвидуса имеет место максимум. Точка максимума на кривых плавления твердого раствора является неинвариантной, и в ней кривые ликвидуса и солидуса смыкаются при наличии общей горизонтальной касательной. При изображении фазовых равнове-

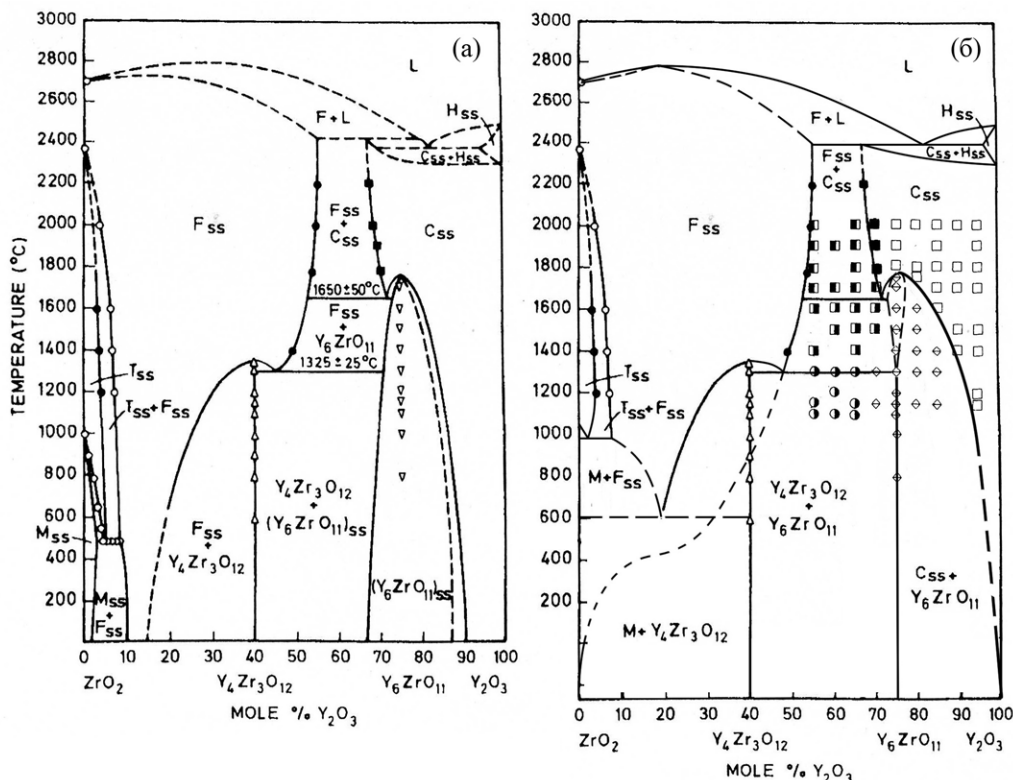


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ по данным [51] (а) и ее корректировка с учетом требований третьего начала термодинамики (б)

сий в этой области Pascual and Duran допустили досадную ошибку, которая исправлена на рис. 16. Ход кривой ликвидуса в этой системе определялся с использованием солнечной печи в работах [48–50], см. рис. 2. При построении рис. 16 нами использованы данные Шевченко и др. [50].

При большой концентрации оксида иттрия расплав и три твердых фазы F, С и Н (твердый раствор на основе высокотемпературной модификации Y_2O_3) должны давать два трехфазных равновесия, отображающихся горизонтальными отрезками на фазовой диаграмме. Экспериментально температуры этих равновесий не разрешаются, а компьютерное моделирование [43–46] дает разницу в температурах в пределах 10–25 градусов. Таким образом, эта система при нормальном давлении находится в окрестности точки бифуркации типа A_1II [54], отвечающей равновесию четырех конденсированных фаз.

При понижении температуры твердые растворы на основе фаз F и С претерпевают упорядочение с выделением фаз $Y_4Zr_3O_{12}$ и Y_6ZrO_{11} (идеализированный состав) соответственно. Данные работ [51] и [52] очень хорошо (± 10 °C) согласуются по температуре фазового перехода $F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12}$. Проведенная нами корректировка в области высоких концентраций оксида иттрия включает существенное уменьшение области гомогенности упорядоченной фазы, которая при понижении температуры должна стягиваться к своему идеальному составу Y_6ZrO_{11} , а также положение кривой распада твердого раствора на основе кубической модификации оксида иттрия, которая должна приходить в точку чистого компонента при $T \rightarrow 0$ К.

По-видимому, наблюдение широкой области упорядоченной фазы “ Y_6ZrO_{11} ” при отсут-

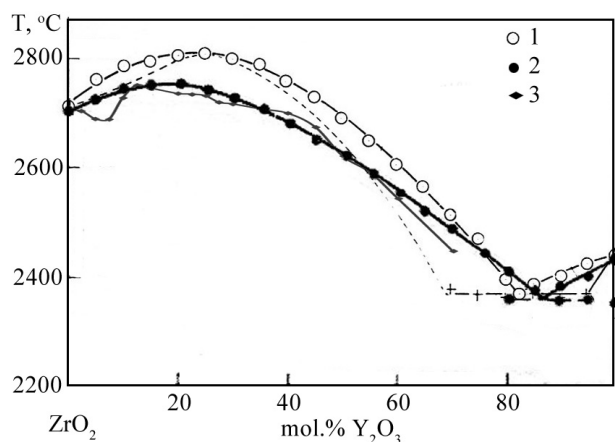


Рис. 2. Ликвидус системы $ZrO_2-Y_2O_3$. 1 – данные [48], 2 – данные [50], 3 – данные [49]

вии двухфазной области с фазой С вызвано тем, что упорядочение в этой системе при экспериментальном исследовании [51] происходило по неравновесному бездиффузионному механизму, не требующему преодоления потенциального барьера на зарождение новой фазы в объеме старой. Аналогичное явление, как показал проведенный анализ, наблюдалось при низкотемпературном упорядочении в системе Ni–Pt [33], а также в системах $HfO_2-R_2O_3$ (переходы флюорит–пирохлор) [22].

Область малых концентраций оксида иттрия (распад тетрагональной фазы – твердого раствора на основе среднетемпературной модификации ZrO_2) скорректирована по аналогии с данными Yashima и др. [24], которые при исследовании равновесий в аналогичной системе $ZrO_2-Er_2O_3$ отжигали образцы при 1690 °C на протяжении 48 часов и 8 месяцев при 1315 °C. При этом температура эвтектоидного распада тетрагональной фазы поднята нами на несколько сотен градусов °C по сравнению с вариантами фазовой диаграммы, представленными в работах [51, 52]).

Пунктиром обозначено метастабильное продолжение кривой предельной концентрации этого твердого раствора (кривая сольвуса фазы F). Эта кривая должна приходить в начало координат, причем имея в этой точке вертикальную касательную. Выполнение этого условия возможно только при наличии точки перегиба на кривой сольвуса (в данном случае – на метастабильной части этой кривой). Заметим, что эвтектоид, отвечающий распаду флюоритовой фазы, должен лежать выше кривой метастабильного сольвуса. Соответственно температура эвтектоидного распада кубического твердого раствора, предположительно, намечена при 600 ± 100 °C. Это значительно выше, чем принимается во всех работах по фазовым равновесиям в этой системе, как экспериментальным, так и расчетным.

Таким образом, предложенный вариант фазовой диаграммы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (рис. 16) характеризуется следующими невариантными равновесиями, представленными в табл. 1.

3.2. Система $ZrO_2-Sc_2O_3$

Фазовые равновесия в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ изучались в многочисленных работах [55–66]. На рис. 3 представлена ориентировочная фазовая диаграмма системы $ZrO_2-Sc_2O_3$, построенная по данным Спиридонова и др. [57], Шевченко и др. [60–62] и Фуджимори и др. [65, 66] с экстраполяцией до 0 К. Координаты невариантных точек

Таблица 1. Нонвариантные равновесия в системе ZrO_2 - Y_2O_3

Наименование	Равновесие фаз	Состав, мол. % Y_2O_3	Температура, °C	Температура, K
Дистектика (максимум на кривой плавления твердого раствора)	$L \leftrightarrow F$	20±2	2750±25	3023
Бифуркация типа A_1II	$L+F+C+H$	–	2360±50	2633
Дистектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12}$	40	1380±10	1653
Дистектоид	$C \leftrightarrow Y_6ZrO_{11}$	75	1750±50	2023
Эвтектоид	$T \leftrightarrow M + F$	3±1	950±25	1223
Эвтектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12} + M$	18±3	600±100	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow Y_4Zr_3O_{12} + Y_6ZrO_{11}$	45±3	1350±25	1623
Эвтектоид	$C \leftrightarrow Y_6ZrO_{11} + F$	68±2	1650±50	1923

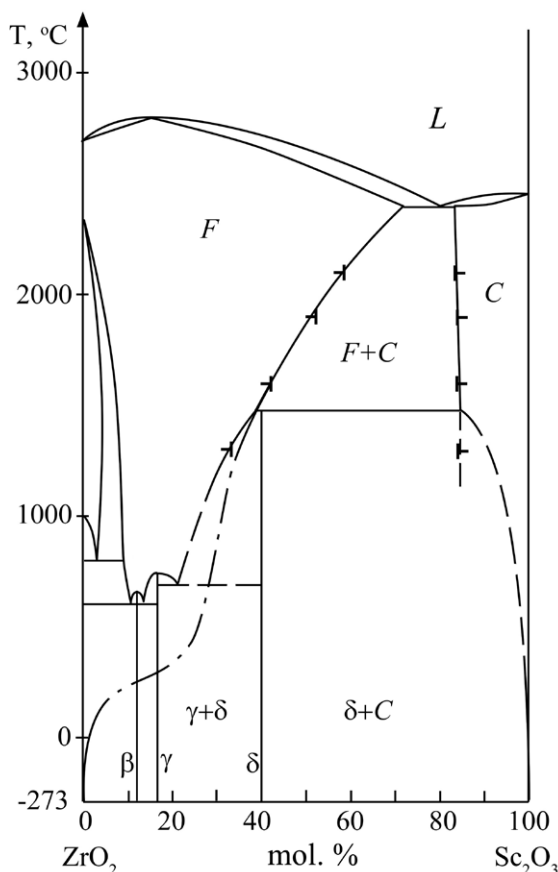


Рис. 3. Сводная фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Sc_2O_3

суммированы в табл. 2. В системе образуются широкие области твердых растворов на основе оксида скандия (тип биксбиита, фаза C) и кубической высокотемпературной модификации оксида циркония (фаза F). На кривых плавления флюоритового твердого раствора образуется максимум. Сравнение кривых ликвидуса, полученных в работах [58, 60], представлено на рис. 4.

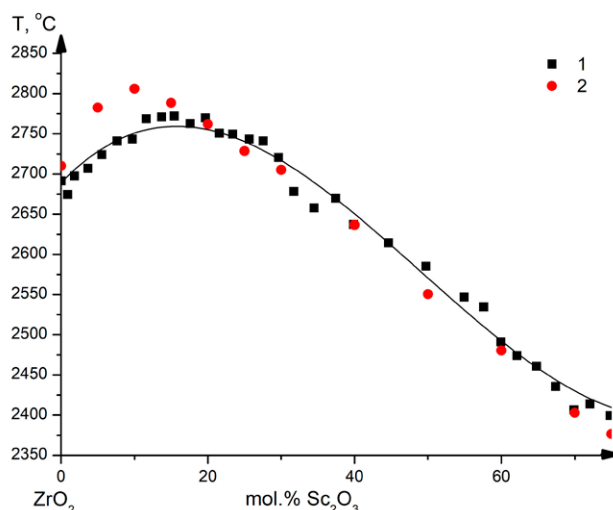


Рис. 4. Ликвидус системы ZrO_2 - Sc_2O_3 . 1 – данные [60], 2 – данные [58]

При понижении температуры флюоритовый твердый раствор (фаза F) претерпевает упорядочение с выделением упорядоченных фаз, которым первоначально были приписаны обозначения β , γ и δ и составы $Zr_7Sc_2O_{17}$, $Zr_5Sc_2O_{15}$ и $Zr_3Sc_4O_{12}$ (фазой α называли кубический твердый раствор, фазу F). Расшифровка кристаллических структур [67–69] позволила уточнить состав фазы β : $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. Соединение $Zr_3Sc_4O_{12}$ описано как редкий минерал, найденный в метеорите [70]. Оно изоструктурно соответствующей иттриевой фазе, и образует с ней непрерывный твердый раствор [63].

Низкотемпературные фазы β , γ и δ характеризуются тригональным искажением решетки флюорита вследствие упорядоченного расположения анионных вакансий [61]. Дифференциация катионов по кристаллографическим пози-

Таблица 2. Нонвариантные равновесия в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$

Наименование	Равновесие фаз	Состав, мол % Sc_2O_3	Температура, °C	Температура, К
Дистектика (максимум на кривой плавления твердого раствора)	$L \leftrightarrow F$	15±5	2800±50	3073
Эвтектика	$L \leftrightarrow F + C$	78±2	2400±50	2673
Дистектоид	$F \leftrightarrow \beta$		650±50	923
Дистектоид	$F \leftrightarrow \gamma$		750±50	1023
Перитектоид	$F + C \leftrightarrow \delta$	40±2	1550±100	1733
Эвтектоид	$T \leftrightarrow M + F$	3±1	800±100	1073
Эвтектоид	$F \leftrightarrow M + \beta$	11±1	600±50	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow \beta + \gamma$	13±1	600±50	873
Эвтектоид	$F \leftrightarrow \beta + \delta$	21±2	700±50	973

циям практически не реализуется вследствие замороженной диффузии [55], хотя она является энергетически выгодной [69]. Температура перехода фазы β в неупорядоченное состояние (фаза F) близка по данным работ [57, 60–62, 65–66], и составляет 650 ± 50 °C. Указанные в литературе температуры разупорядочения фаз γ и δ сильно отличаются. Это может быть связано с незакаливаемостью высокотемпературной разупорядоченной кубической фазы при охлаждении [57]. При построении рис. 4 отдано предпочтение данным Зырина и др. [61]. В частности, для перехода $\alpha \leftrightarrow \gamma$ Спиридонов и др. [57] и Ruh и др. [59] сообщали температуру ~ 1100 °C. Одна и та же группа исследователей сообщала температуру разупорядочения фазы γ , равную 1480 °C [61] и 1650 °C [62]. Эта область фазовой диаграммы системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ требует дальнейших исследований.

Заметим, что продолжение линии предельной концентрации кубического твердого раствора (кривая сольвуса фазы F) к нулю координат (ZrO_2) при условии наличия вертикальной асимптоты невозможно без предположения о наличии точки перегиба на метастабильном продолжении этой кривой.

3.3. Коэффициенты распределения

Аккуратное измерение кривой ликвидуса твердых растворов позволяет рассчитать методом модифицированной криоскопии коэффициенты распределения примесного компонента при кристаллизации матрицы из расплава. Ранее такие расчеты проведены для ряда систем $ZrO_2-R_2O_3$ [71]. Основой метода модифицированной криоскопии является предельное уравнение Вант-Гоффа:

$$m = [RT_0^2/\Delta H](k-1), \quad (1)$$

где ΔH и T_0 [K] – теплота и температура плавления матрицы, R – универсальная газовая постоянная, k – коэффициент распределения примеси, m – тангенс наклона ликвидуса. Это уравнение справедливо при бесконечном разбавлении.

В методе модифицированной криоскопии величину m определяют не из прецизионных измерений малых величин температурной депрессии при введении малых концентраций примеси, а путем аппроксимации кривых ликвидуса в широком интервале концентраций с последующим дифференцированием аналитических выражений [72, 73].

Ранее таким методом обработаны данные работ [48, 49] по кривой ликвидуса фазы F в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и работы [60] для системы $ZrO_2-Sc_2O_3$. В этой работе таким образом обработаны данные Шевченко и др. [50] по системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и Sekiya и др. [58] по системе $ZrO_2-Sc_2O_3$. Точки кривых ликвидуса в широком концентрационном интервале обрабатывали методом наименьших квадратов в виде полинома 3 порядка. При этом температура плавления ZrO_2 (2710 °C) фиксировалась путем придания этой точке десятикратного веса. Первичные данные получены оцифровкой графика, приведенного в работе [58].

Данные для систем $ZrO_2-Y_2O_3$ [50] и $ZrO_2-Sc_2O_3$ [58] хорошо описываются полиномами третьего порядка с коэффициентами корреляции 0.999 и 0.980, соответственно. Путем дифференцирования полученных уравнений для $x = 0$ получены значения тангенса наклона ликвидуса (депрессии) при бесконечно малом содержании примеси $m = (\partial T/\partial x)_{x=0}$, а именно 594 и 1005 град/моль соответственно. Отсюда по уравнению (1) с использованием величины для энтальпии плавления ZrO_2 $\Delta H = 16.40$ ккал/моль [74] получаем значения коэффициентов распределе-

ния Y_2O_3 и Sc_2O_3 при кристаллизации расплава ZrO_2 . Полученная величина $k_Y = 1.55$ хорошо согласуется с расчетной величиной, полученной по данным Noguchi и др. [49], но резко расходится со значением, получающимся из данных Rouanet [48], см. [22]. Рассчитанная величина $k_{Sc} = 1.93$ существенно отличается от величины $k_{Sc} = 2.87$, рассчитанной по данным Шевченко и др. [22]. Расхождения определяются сложностью проведения экспериментов при температурах выше 2700 °С, см. рис. 2 и 4.

4. Обсуждение результатов

Обширные области твердых растворов, образующихся в системах $ZrO_2-R_2O_3$, являются яркими примерами так называемой сильной нестехиометрии (grossly nonstoichiometry [55]). Максимумы на кривых плавления этих твердых растворов являются характерным признаком гетеровалентного изоморфизма с переменным числом атомов в элементарной ячейке и коррелируют с высокой ионной проводимостью и низкой теплопроводностью [9, 75, 76].

Образование таких твердых растворов характеризуется накоплением дефектов, связанных с зарядовой компенсацией, и образованием упорядоченных фаз при понижении температуры. Именно этот эффект наблюдается в рассматриваемых системах, причем в данном случае он ослабляется и замазывается из-за низкой катионной диффузии. Отсутствие выраженной дифференциации катионов по кристаллографическим позициям при образовании упорядоченных флюоритоподобных фаз резко отличает оксидные системы от аналогичных фторидных. Можно предполагать, что полное катионное упорядочение изменит термодинамическую стабильность соответствующих фаз и, таким образом, сдвинет температурные границы их существования на фазовых диаграммах $ZrO_2-R_2O_3$.

По-видимому, наблюдаемая картина упорядочения (образование только двух флюоритоподобных фаз $Y_4Zr_3O_{12}$ и Y_6ZrO_{11} в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ и трех упорядоченных фаз в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$) не полна. Для сравнения можно обратиться к модельной системе $CeO_2-Ce_2O_3$, где набор упорядоченных фаз гораздо богаче [77]. В частности, можно ожидать, что в иттриевой системе образуются такие же упорядоченные фазы, как и в скандиевой, и отсутствие фаз типа β и γ в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ связано только с кинетическими затруднениями [62]. Кроме того, можно ожидать

и существование фазы $Y_5Zr_2O_{11.5}$, изоструктурной эрбиевому аналогу [78].

Заметим, что все термодинамические модели для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ предусматривают наличие только одной упорядоченной фазы $Y_4Zr_3O_{12}$, что существенно ограничивает их надежность. При этом температура эвтектоидного распада кубической фазы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ различается по данным разных моделей на сотни градусов [43–46], а в работе [46] вообще опускается ниже абсолютного нуля, что противоречит третьему закону термодинамики. Построенная нами (рис. 1б) диаграмма ближе всего к термодинамической модели Дегтярева и Воронина [43].

Обращают на себя внимание точки перегиба на экстраполированных кривых сольвуса фаз F. Такие точки характерны для всех бинарных систем с гетеровалентными твердыми растворами на основе соединений со структурой флюорита [79], что связано с размытыми фазовыми переходами у флюоритовых матриц [80, 81]. В частности, такое поведение линии сольвуса имеет место в системе UO_2-UO_3 [82], причем наличие размытого фазового перехода в диоксиде урана обсуждается [80, 83–85]. Таким образом, результаты низкотемпературной экстраполяции кривых сольвуса как в анализируемых системах, так и соответствующих кривых в других системах с участием оксидов циркония и гафния [22], заставляют предположить наличие размытого фазового перехода в кубических модификациях ZrO_2 и HfO_2 . Для оксидов циркония и гафния указания на его существование нам не известны. Условная оценка ориентировочной температуры этого перехода (поскольку этот переход размыт, и строго говоря вообще не является фазовым переходом в термодинамическом смысле) по соотношению $T \sim (0.7-0.8)T_{пл}[K]$ дает величину 1680–2100 °С, т. е. ниже температуры полиморфного превращения между кубической тетрагональной модификациями ZrO_2 (2170 °С [2]). Таким образом, по-видимому, все твердые растворы флюоритовой структуры, образующиеся в системах с участием диоксида циркония, представляют собой твердые растворы в разупорядоченной исходной форме ZrO_2 . Это создает дополнительные сложности для построения соответствующих термодинамических моделей.

На многочисленных опубликованных «фазовых диаграммах» систем $(Zr,Hf)O_2-R_2O_3$ при температурах ниже 1300 °С вместо равновесных фазовых областей изображены замороженные состояния. Реальное поведение материалов в этих системах при охлаждении определяется в

основном не равновесными фазовыми превращениями, а бездиффузионными фазовыми переходами. Соответственно на фазовых диаграммах в некоторых случаях двухфазные области вырождаются, и вместо них присутствуют линии фазовых превращений мартенситного типа.

Скандиевый твердый раствор оптимальной концентрации термодинамически устойчив при температуре выше 700 °С, т. е. соответствующие изделия устойчивы с точки зрения фазового состава неопределенно долго, если их эксплуатировать при этой температуре, не понижая ее.

5. Заключение

Фазовые равновесия при низких температурах в системах с участием оксидов циркония и гафния относятся к числу нерешенных фундаментальных вопросов. Поскольку при понижении температуры время установления равновесия, контролируемое катионной диффузией, возрастает экспоненциально, исследование низкотемпературных равновесий – весьма сложная, а зачастую и неразрешимая задача.

Необходимо отметить, что процессы упорядочения в системах с оксидами циркония и гафния изучены очень плохо. Здесь можно ожидать существенных открытий.

Нужны другие способы исследования низкотемпературного фазообразования в обсуждаемых системах. Можно ожидать, что использование солевых расплавов позволит добиться прогресса в решении этого вопроса. Заметим, что солевые расплавы, в отличие от гидротермального синтеза, способствуют формированию не наноразмерных, а микронных порошков, по-видимому, менее склонных к образованию метастабильных равновесий.

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы

1. Sabbarao E. C. Zirconia – an overview. In: *Proc. First Int Conf.: Science and Technology of Zirconia*. Cleveland, Ohio; 1981. p. 1–24.

2. Федоров П. П., Яроцкая Е. Г. Диоксид циркония. Обзор. *Конденсированные среды и межфазные*

границы. 2021;23(2): 169–187. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2021.23/3427>

3. Кузьминов Ю. С., Осико В. В. *Фианиты*. М.: Наука; 2001. 280 с.

4. Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting. In: *Springer Handbook of Crystal Growth*. N.Y.: Springer; 2010. pp. 433–477. https://doi.org/10.1007/978-3-540-74761-1_14

5. Жигачев А. О., Головин Ю. И., Умрихин А. В., ... Дьячек Т. А. *Керамические материалы на основе диоксида циркония* / под редакцией Головина Ю. И. М.: Техносфера; 2018. 357 с.

6. Каблов Е. Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период 2030 года. *Авиационные материалы и технологии*. 2012;S: 7–17. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18084815>

7. Kelly J. R., Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramics: An overview. *Dental Materials*. 2008;24(3): 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>

8. Daou E. E. The zirconia ceramic: strengths and weaknesses. *The Open Dentistry Journal*. 2014;8(1): 33–42. <https://doi.org/10.2174/1874210601408010033>

9. Федоров П. П., Попов П. А. Принцип эквивалентности источников беспорядка и теплопроводность твердых тел. *Наносистемы: физика, химия, математика*. 2013;4(1): 148–159. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=18964066>

10. Haering C., Roosen A., Schichl H., Schnoller M. Degradation of the electrical conductivity in stabilized zirconia system. Part. II: Scandia-stabilized zirconia. *Solid State Ionics*. 2005;176(3–4): 261–268. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.07.039>

11. Fergus J. F. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*. 2006;162: 30–40. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.06.062>

12. Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Progress in Materials Science*. 2015;72: 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>

13. Borik M. A., Bredikhin S. I., Kulebyakin A. V., ... Tabachkova N. Yu. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals. *Journal of Crystal Growth*. 2016;443: 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2016.03.004>

14. Clarke D. R., Phillpot S. R. Thermal barrier coatings. *Materials Today*. 2005;8(6): 22–29. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(05\)70934-2](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(05)70934-2)

15. Zhang H., Liu Zh., Yang X., Xie H. Interface failure behavior of YSZ thermal barrier coatings during thermal shock. *Journal of Alloys and Compounds*. 2019;779: 686–697. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.311>

16. Degueldre C. Zirconia inert matrix for plutonium utilisation and minor actinides disposition in reactors. *Journal of Alloys and Compounds*. 2007;444-445: 36–41. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.11.203>
17. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides. *Journal of the European Ceramic Society*. 2008;28(12): 2363–2388. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.009>
18. Андриевская Е. Р. *Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов*. Киев: Наукова думка; 2010.
19. Федоров П. П. Определение продолжительности отжига при изучении фазовых равновесий в твердом состоянии бинарных систем. *Журнал неорганической химии*. 1992;37(8): 1891–1894.
20. Федоров П. П. Применение третьего закона термодинамики к фазовым диаграммам. *Журнал неорганической химии*. 2010;55(11): 1825–1844. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=15249597>
21. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 – LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
22. Федоров П. П., Чернова Е. В. Условия твердофазного синтеза твердых растворов в системах из диоксидов циркония и гафния с оксидами редкоземельных элементов. *Конденсированные среды и межфазные границы*. 2022;24(4): 537–544. <https://doi.org/10.17308/kcmf.2022.24/10558>
23. Sakka Y., Oishi Y., Ando K. Zr-Hf interdiffusion in polycrystalline Y_2O_3 – $(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$. *Journal of Materials Science*. 1982;17: 3101–3105. <https://doi.org/10.1007/bf01203471>
24. Yashima M., Ishizawa N., Nama T., Yoshimura M. Stable and metastable phase relationships in the system ZrO_2 – $\text{ErO}_{1.5}$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(3): 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04052.x>
25. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*. 1996;86: 1131–1149. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(96\)00386-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(96)00386-4)
26. Duran P. The system erbia - zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60: 510–513. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb14095.x>
27. Roy R. Aids in hydrothermal experimentation: II, Method of making mixtures for both “dry” and “wet” phase equilibrium studies. *Journal of the American Ceramic Society*. 1956;39(4): 145–146. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1956.tb14180.x>
28. Федоров П. П., Назаркин М. В., Закалюкин Р. М. К вопросу о полиморфизме и морфотропии полуторных оксидов редкоземельных элементов. *Кристаллография*. 2002;47(2): 316–321. <https://doi.org/10.1134/1.1466504>
29. Альмяшева О. В., Смирнов А. В., Федоров Б. А., Томкович М. В., Гусаров В. В. Особенности строения наночастиц переменного состава со структурой типа флюорита, сформированных в гидротермальных условиях на основе систем ZrO_2 – Y_2O_3 и ZrO_2 – Gd_2O_3 . *Журнал общей химии*. 2014;84(5): 711. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=21456359>
30. Shuklina A. I., Smirnov A. V., Fedorov V. A., Kirillova S. A., Almjasheva O. V. Structure of nanoparticles in the ZrO_2 – Y_2O_3 system, as obtained under hydrothermal conditions. *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*. 2020;11(6): 729. <https://doi.org/10.17586/2220-8054-2020-11-6-729-738>
31. Федоров П. П., Волков С. Н. Фазовая диаграмма системы Au–Cu. *Журнал неорганической химии*. 2016;61(6): 809–812. <https://doi.org/10.7868/S0044457X16060064>
32. Федоров П. П., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы медь-палладий. *Журнал неорганической химии*. 2021;66(5): 794–797. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21050056>
33. Федоров П. П., Попов А. А., Шубин Ю. В., Чернова Е. В. Фазовая диаграмма системы никель-платина. *Журнал неорганической химии*. 2022;67(12): 1805–1809. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600748>
34. Abriata J. P., Laughlin D. E. The third law of thermodynamics and low temperature phase stability. *Progress in Materials Science*. 2004;49: 367–387. [https://doi.org/10.1016/s0079-6425\(03\)00030-6](https://doi.org/10.1016/s0079-6425(03)00030-6)
35. Юм-Розери В., Рейнор Г. В. *Структура металлов и сплавов*. М.: Металлургия. 1959; 424 с.
36. Гусаров В. В., Семин Е. Г., Суворов С. А. О расчете термодинамических параметров твердых растворов на основе оксидов металлов. *Журнал прикладной химии*. 1980;53(8): 1911–1914.
37. Воронин Г. Ф. Новые возможности некорректных термодинамических расчётов фазовых равновесий. *Журнал физической химии*. 1988;62(4): 1084–1090. Режим доступа: <https://www.elibrary.ru/item.asp?id=17276024>
38. Суворов С. А., Семин Е. Г., Гусаров В. В. *Фазовые диаграммы и термодинамика оксидных твердых растворов*. Л.: Изд-во Ленинградского университета; 1986. 140 с.
39. Degtyarev S. A., Voronin G. F. Solution of ill-posed problems in thermodynamics of phase equilibria. The ZrO_2 – Y_2O_3 system. *Calphad*. 1988;12(1): 73–82. [https://doi.org/10.1016/0364-5916\(88\)90031-4](https://doi.org/10.1016/0364-5916(88)90031-4)
40. Дегтерёв С. А., Воронин Г. Ф. Решение некорректных задач термодинамики фазовых рав-

- новесий. I Система $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 611–616.
41. Зайцева И. А., Сколис Ю. Я. Парциальные термодинамические функции оксида иттрия в Cs -растворах системы $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1990;64(1): 251–253.
42. Зайцева И. А., Доброхотова Ж. В. Термодинамические функции оксида циркония во флюоритоподобных растворах системы $ZrO_2-Y_2O_3$. *Неорганические материалы*. 1994;30(7): 955–958.
43. Дегтярев С. А., Воронин Г. Ф. Расчет фазовой диаграммы в системе $ZrO_2-Y_2O_3$. *Журнал физической химии*. 1987;61(3): 617–622.
44. Du Y., Jin Z., Huang P. Thermodynamic assessment of the $ZrO_2-YO_{1.5}$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74: 1569–1577. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07142.x>
45. Jacobson N. S., Liu Z.-K., Kaufman L., Zhang F. Thermodynamic modeling of $YO_{1.5}-ZrO_2$ system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2004;87: 1559–1566. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.01559.x>
46. Chen M., Hallstedt B., Gauckler L. J. Thermodynamic modeling of the $ZrO_2-YO_{1.5}$ system. *Solid State Ionics*. 2004;170: 255–274. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.02.017>
47. Duwez P., Brown F.H., Odell F. The zirconia-yttria system. *Journal of the Electrochemical Society*. 1951;98(9): 356–362. <https://doi.org/10.1149/1.2778219>
48. Rouanet A. Contribution a l'etude des systems zircon-oxides des lanthanides au voisinage de la fusion. *Revue Internationale Des Hautes Temperatures et Des Refractaires*. 1971;8: 161–180.
49. Noguchi T., Mizuno M., Yamada T. The liquidus curve of the $ZrO_2-Y_2O_3$ system as measured by a solar furnace. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 1970;43: 2614–2616. <https://doi.org/10.1246/bcsj.43.2614>
50. Шевченко А. В., Ткаченко В. Д., Лопато Л. М., Рубан А. К., Пасичный В. В. Методика определения температур фазовых переходов с использованием солнечного нагрева. *Порошковая металлургия*. 1986;25(1): 91–95.
51. Pascual C., Duran P. Subsolidus Phase Equilibria and ordering in the system $ZrO_2-Y_2O_3$. *Journal of the American Ceramic Society*. 1983;66: 23–28. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1983.tb09961.x>
52. Stubican V. S., Corman G. S., Hellmann J. R., Sent G. Phase relationships in some ZrO_2 system. In: *Advanced in Ceramics*. N. Clausen, A. Ruhle, A. Heuer (eds.). Columbus: American Ceramic Soc Inc; 1984;12: 96–106.
53. Gaboriaud R. J., Paumier F., Lacroix B. Disorder-order phase transformation in a fluorite-related oxide film: in situ diffraction and modeling of the residual stress effects. *Thin Solid Films*. 2016;601: 84–88. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.08.030>
54. Федоров П. П. Трансформации фазовых $T-x$ диаграмм конденсированного состояния бинарных систем. I. Равновесие четырех фаз. *Журнал физической химии*. 1999;73(9): 1545–1550.
55. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Graham J. Mixed oxides of the type MO_2 fluorite- M_2O_3 . III crystal structures of the intermediate phases $Zr_5Sc_2O_{15}$ and $Zr_3Sc_2O_{12}$. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. 1968;24(9): 1183–1190. <https://doi.org/10.1107/s0567740868003948>
56. Thornber M. R., Bevan D. J. M., Summerville E. Mixed oxides of the type MO_2 Fluorite- M_2O_3 . V. Phase studies in the systems $ZrO_2-M_2O_3$ ($M = Sc, Yb, Er, Dy$). *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;1: 545–553. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90140-4](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90140-4)
57. Spiridonov F. M., Popova L. N., Popil'skii R. Ya. On the phase relations and electrical conductivity in the system $ZrO_2-Sc_2O_3$. *Journal of Solid State Chemistry*. 1970;2(3): 430–438. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(70\)90102-7](https://doi.org/10.1016/0022-4596(70)90102-7)
58. Sekiya T., Yamada T., Hayashi H., Noguchi T. High temperature phase in the $ZrO_2-Sc_2O_3$ system. *Nippon Kagaku Kaishi*. 1974;9: 1629–1636 (in Japan). <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1974.1629>
59. Ruh R., Garrett H. J., Domagala R. F., Patel V. A. The system zirconia-scandia. *Journal of the American Ceramic Society*. 1977;60(9-10): 399–403. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1977.tb15521.x>
60. Шевченко А. В., Майстер И. М., Лопато Л. М. Взаимодействие в системах $HfO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3$ при высоких температурах. *Неорганические Материалы*. 1987;23: 1320–1324.
61. Зырин А. В., Редько В. П., Лопато Л. М., Шевченко А. В., Майстер И. М., Зайцева З. А. Упорядоченные фазы в системах $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $HfO_2-Sc_2O_3$. *Неорганические материалы*. 1987;23: 1325–1329.
62. Лопато Л. М., Редько В. П., Герасимюк Г. И., Шевченко А. В. Синтез некоторых цирконатов (гафнатов) РЗЭ. *Порошковая металлургия*. 1990;4: 73–75.
63. Майстер И. М., Лопато Л. М., Зайцева Л. А., Шевченко А. В. Взаимодействие в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Sc_2O_3$ при 1300–1900 °С. *Неорганические материалы*. 1991;27(11): 2337–2340.
64. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the $ZrO_2-Sc_2O_3$ and $ZrO_2-In_2O_3$ systems. *Journal of the American Ceramic Society*. 1993;76(8): 2027–2032. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x>
65. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005;81(11): 2885–2893. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x>

66. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering. *Journal of Applied Physics*. 2002;91: 6493–6498. <https://doi.org/10.1063/1.1471576>
67. Rossell H. J. Crystal structure of some fluorite-related M_2O_{12} compounds. *Journal of Solid State Chemistry*. 1976;19(2): 103–111. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(76\)90156-0](https://doi.org/10.1016/0022-4596(76)90156-0)
68. Wurst K., Schweda E., Bevan D. J. M., Mohyla J., Wallwork K. S., Hofmann M. Single-crystal structure determination of $Zr_{50}Sc_{12}O_{118}$. *Solid State Sciences*. 2003;5: 1491–1497. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2003.09.008>
69. Meyer S., Schweda E., Meta N. J. M., Boysen H., Hoelzel M., Bredow T. Neutron powder diffraction study and DFT calculations of the structure of $Zr_{10}Sc_4O_{26}$. *Zeitschrift für Kristallographie*. 2009;224: 539–543. <https://doi.org/10.1524/zkri.2009.1218>
70. Ma C., Beckett J. R., Rossman G. R. Allendeite ($Sc_4Zr_3O_{12}$) and hexamolybdenum (Mo, Ru, Fe), two new minerals from an ultrarefractory inclusion from the Allende meteorite. *American Mineralogist*. 2014;99(4): 654–666. <https://doi.org/10.2138/am.2014.4667>
71. Федоров П. П., Чернова Е. В. Коэффициенты распределения оксидов редкоземельных элементов при кристаллизации расплава диоксида циркония. *Неорганические материалы*. 2021;57(9): 949–953. <https://doi.org/10.31857/S0002337X21090086>
72. Федоров П. П., Туркина Т. М., Лямина О. И., Тарасова Е. В., Зибров И. П., Соболев Б. П. Расчет коэффициентов распределения примеси из кривых ликвидуса бинарных систем MF_2 – RF_3 . *Высокочистые вещества*. 1990;6: 67–72.
73. Иванов С. П., Бучинская И. И., Федоров П. П. Коэффициенты распределения примесей во фториде кадмия. *Неорганические материалы*. 2000;36(4): 484–488. <https://doi.org/10.1007/BF02758088>
74. Chase M. W., Davies C. A., Downey J. R., McDonald R. A., Syverud A. N., Valenzuela E. A. JANAF thermochemical tables. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. 1982;11(3): 695–940. <https://doi.org/10.1063/1.555666>
75. Федоров П. П., Соболев Б. П. Об условиях образования максимумов на кривых плавления твердых растворов в солевых системах. *Журнал неорганической химии*. 1979;24(4): 1038–1040.
76. Fedorov P. P. Heterovalent isomorphism and solid solutions with a variable number of ions in the unit cell. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2000;45: S268–S291.
77. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. Thermodynamic modeling of the cerium-oxygen system. *Solid State Ionics*. 2006;177: 989–1001. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.02.044>
78. Pascual C., Duran P. Phase equilibria and ordering in the erbia-zirconia system. *Journal of Materials Science*. 1981;16: 3067–3076. <https://doi.org/10.1007/bf00540314>
79. Fedorov P. P., Alexandrov A. A., Voronov V. V., Mayakova M. N., Baranchikov A. E., Ivanov V. K. Low-temperature phase formation in the SrF_2 – LaF_3 system. *Journal of the American Ceramic Society*. 2021;104(6): 2836–2848. <https://doi.org/10.1111/jace.17666>
80. Bredig M. A. The order-disorder (λ) transition in UO_2 and other solids of the fluorite type of structure. *Colloq. Inter. CNRS*. 1972;205: 183–197.
81. Fossati P. C. M., Chartier A., Boule A. Structural aspects of the superionic transition in AX_2 compounds with the fluorite structure. *Frontiers in Chemistry*. 2021;9: N723507. <http://doi.org/10.3389/fchem.2021.723507>
82. Hoekstra H. R., Siegel S., Gallagher X. The uranium-oxygen system at high pressure. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1970;32: 3237–3248. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(70\)80206-8](https://doi.org/10.1016/0022-1902(70)80206-8)
83. Cooper M. W. D., Murphy S. T., Rushton M. J. D., Grimes R. W. Thermophysical properties and oxygen transport in the $(U_xPu_{1-x})O_2$ lattice. *Journal of Nuclear Materials*. 2015;461: 206–214. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.03.024>
84. Annamareddy A., Eapen J. Disordering and dynamic self-organization in stoichiometric UO_2 at high temperatures. *Journal of Nuclear Materials*. 2017;463: 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2016.10.042>
85. Annamareddy A., Eapen J. Low dimensional string-like relaxation underpins superionic conduction in fluorites and related structures. *Scientific Reports*. 2017;7: 44149. <https://doi.org/10.1038/srep44149>

Информация об авторах

Федоров Павел Павлович, д. х. н., профессор, гл. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0002-2918-3926>
ppfedorov@yandex.ru

Чернова Елена Владимировна, м. н. с., Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук (Москва, Российская Федерация).

<https://orcid.org/0000-0001-7401-5019>
e-chernova@yandex.ru

Поступила в редакцию 20.03.2023; одобрена после рецензирования 18.04.2023; принята к публикации 15.05.2023; опубликована онлайн 25.06.2023.