

Raport de cercetare

Titlu proiect: Materiale oxidice complexe de tipul ZrO_2 - HfO_2 - CeO_2 - RE_2O_3 ($RE=La, Y, Yb, Nd, Gd$)

Dr. Ing. Vasile-Adrian Surdu

Introducere

Strategiile actuale prin care sunt investigate proprietăți noi sau îmbunătățite în sisteme oxidice se referă, în majoritatea cazurilor, la substituție compozițională, dopare, inducerea de tensiuni în rețeaua cristalină sau modificarea parametrilor de procesare. În cele mai multe cazuri materialele investigate fac parte din sisteme compoziționale unare, binare sau ternare. Cu toate acestea, există câteva sisteme oxidice multicomponent care sunt raportate în lucrări de specialitate despre sticlă, glazuri [1] și emailuri [2] și, recent, au fost realizate avansuri în cazul unor materiale ceramice prin utilizarea conceptului de stabilizare a unor compoziții prin entropie configurațională [3].

Această strategie alternativă a fost raportată în lucrarea cercetătorilor Cantor și Yeh [4], [5], care au explorat sisteme compoziționale de ordin superior formate din componente metalice adăugate în proporții apropiate de rapoartele echimolare. Rezultatele experimentale arată că o entropie de amestecare ridicată, întâlnită în compoziții de acest tip, duce la formarea unui număr mai mic de faze comparativ cu numărul dictat de legea lui Gibbs [6], [7]. Ideea explorată ulterior și de ceramiști, a reînviat interesul pentru sistemele oxidice multicomponent. Astfel, a fost raportat primul oxid de entropie înaltă ($Co_{0.2}Cu_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{0.2}Zn_{0.2}O$ [8]), urmând ca mai multe grupuri de cercetare să își îndrepte atenția către investigarea efectului de stabilizare prin entropie, asupra simetriei rețelei cristaline a oxizilor obținuți prin această strategie și asupra corelațiilor compoziție-structură-proprietăți [9]–[17].

Gild și colaboratorii [18] au menționat obținerea unor oxizi de tip fluorit proiectați prin strategia entropiei configuraționale plecând de la un material cu patru oxizi principali ($Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.25}O_{2-δ}$). Interesul în stabilizarea prin entropie a crescut datorită posibilității obținerii unor materiale cu conductivitate termică redusă, datorată dispersiei fotonilor în rețeaua cristalină cu componente multiple. Compozițiile au fost formate din HfO_2 , CeO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3 , TiO_2 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , CaO și MgO și au fost procesate prin măcinare avansată și sinterizare în scânteie de plasmă. După tratamentul termic la $1800^\circ C$ au fost obținute opt compoziții unifazice: $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.25}O_{2-δ}$, $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.125}Yb_{0.125}O_{2-δ}$, $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.125}Ca_{0.125}O_{2-δ}$, $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.125}Gd_{0.125}O_{2-δ}$, $Hf_{0.25}Zr_{0.25}Ce_{0.25}Yb_{0.125}Gd_{0.125}O_{2-δ}$, $Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}Y_{0.2}Yb_{0.2}O_{2-δ}$, $Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}Y_{0.2}Gd_{0.2}O_{2-δ}$ și $Hf_{0.2}Zr_{0.2}Ce_{0.2}Yb_{0.2}Gd_{0.2}O_{2-δ}$.

Efectul de stabilizare prin entropie în sisteme oxidice de tip fluorit a fost investigat și de Chen și colaboratorii [19]. Grupul de cercetare a demonstrat că o compoziție echimolară ($(Ce_{0.2}Zr_{0.2}Hf_{0.2}Sn_{0.2}Ti_{0.2})O_2$) poate suferi o transformare de fază reversibilă la o temperatură

de aproximativ 1500°C între compoziția multifazică de temperatură joasă și compoziția unifazică de temperatură înaltă. Experimentele grupului de cercetare au demonstrat astfel efectul de stabilizare prin entropie. Andrew Wright [20] a folosit cazul oxizilor de tip fluorit ca exemplu pentru a propune clasa de materiale de medie și de înaltă entropie numită materiale ceramice complexe compozițional.

Obiectivul general al prezentului studiu este identificarea parametrilor de procesare pentru obținerea unor compoziții ceramice unifazice de tipul $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-RE}_2\text{O}_3$ (RE=La, Y, Yb, Nd, Gd) și evaluarea proprietăților de rezistență mecanică la compresiune și duritate.

Materiale și metode

Compozițiile $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$, $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ au fost obținute prin reacții în fază solidă din oxizii componenți: ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , Y_2O_3 , Yb_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 și Gd_2O_3 . Toți precursorii au fost achiziționați de la SigmaAldrich și au fost utilizați fără purificări ulterioare. Prepararea amestecurilor de oxizi s-a realizat prin omogenizarea umedă în alcool izopropilic într-un mojar de agat timp de 60 de minute. Pulberea de amestec precursor a fost fasonată prin presare uniaxială cu o forță de 10 tone metrice în epruvete cilindrice cu un diametru de 13 mm. Epruvetele obținute au fost supuse tratamentului termic de presinterizare la o temperatură de 1300°C, palier 3 ore. Eșantioane ceramice astfel obținute au fost măcinate, fasonate și supuse tratamentului termic de sinterizare într-un cuptor electric HT18 HighTemperatureFurnace (Nabertherm) la o temperatură în intervalul 1400-1600°C, palier 3 ore, în vederea consolidării corpului ceramic.

Pentru identificarea parametrilor optimi de procesare și s-a utiliza tehnica de difracție de raze X și analiza Rietveld pentru caracterizarea din punct de vedere al compoziției și structurii eşantionale ceramice obținute după etapa de presinterizare și după sinterizarea la temperaturi diferite.

Evaluarea compoziției și structurii materialelor ceramice obținute a fost realizată prin difractometrie de raze X și analiza Rietveld a difractogramelor înregistrate. Instalația utilizată pentru măsurători este un difractometru de raze X (PANalyticalEmpyrean) echipat cu fantă divergentă fixă $1/4^\circ$, fantă anti-împrăștiere $1/2^\circ$ și filtru soller $0,02^\circ$ pe partea incidentă și fantă anti-împrăștiere $1/2^\circ$, filtru soller $0,02^\circ$ și filtru de Ni montate pe detector PIXCel3D pe partea difractată. Măsurătorile s-au efectuat în geometria $\theta\text{-}\theta$ utilizând detectorul domeniul de unghiuri 2θ cuprins între 10° și 80° , cu pas de măsurare de $0,026^\circ$ și timp de înregistrare pe pas de 255 s.

Investigările morfo-structurale și chimice locale a materialelor obținute s-au realizat utilizând un microscop electronic cu baleiaj (InspectF50, FEI) operat la 30kV cuplat cu spectrometru de raze X dispersiv în energie (EDAX) și un microscop electronic prin transmisie (Titan Themis 200, FEI) operat la 200 kV cuplat cu un spectrometru de raze X dispersiv în energie (SuperX EDS).

Microduratea a fost evaluată utilizând o instalație Shimadzu HMV 2T.

Rezultate și discuții

Probele ceramice obținute după tratamentul termic de presinterizare și tratamentele termice de sinterizare au fost supuse măsurărilor de difracție de raze X. Rezultatele obținute sunt prezentate în fig. 1-5.

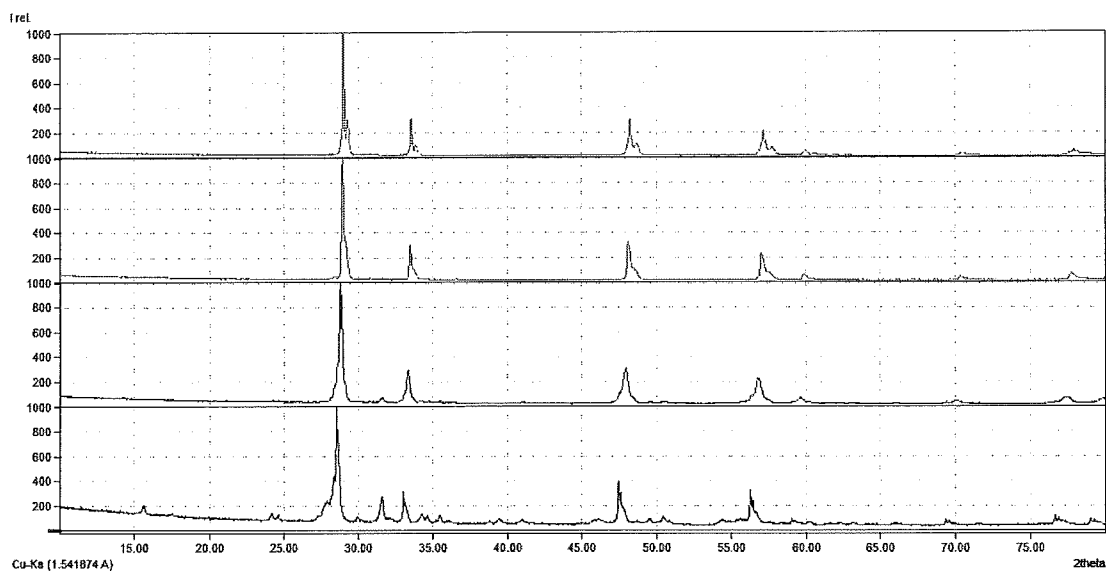


Figura1. Difractograme de raze X corespunzătoare probelor ceramice în sistemul oxidic $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ presinterizate și sinterizate

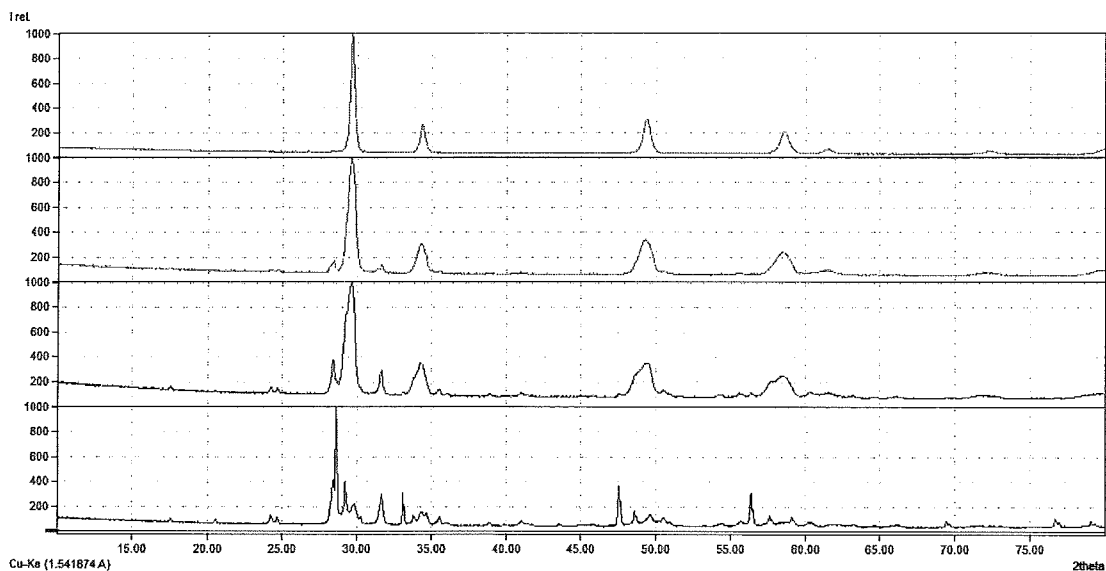


Figura2. Difractograme de raze X corespunzătoare probelor ceramice în sistemul oxidic $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ presinterizate și sinterizate

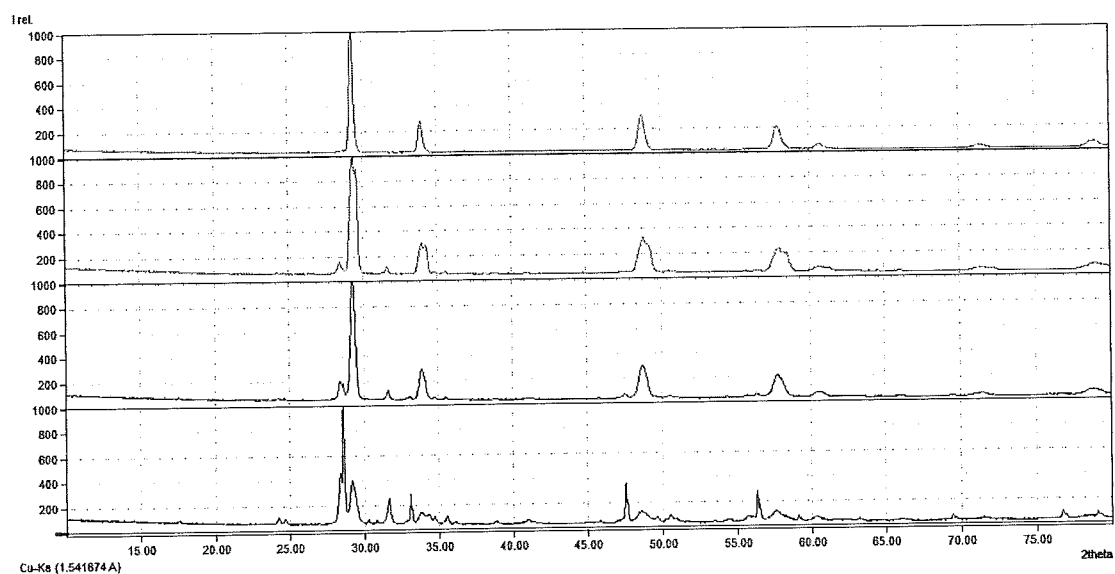


Figura3. Difractograme de raze X corespunzătoare probelor ceramice în sistemul oxidic $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ presinterizate și sinterizate

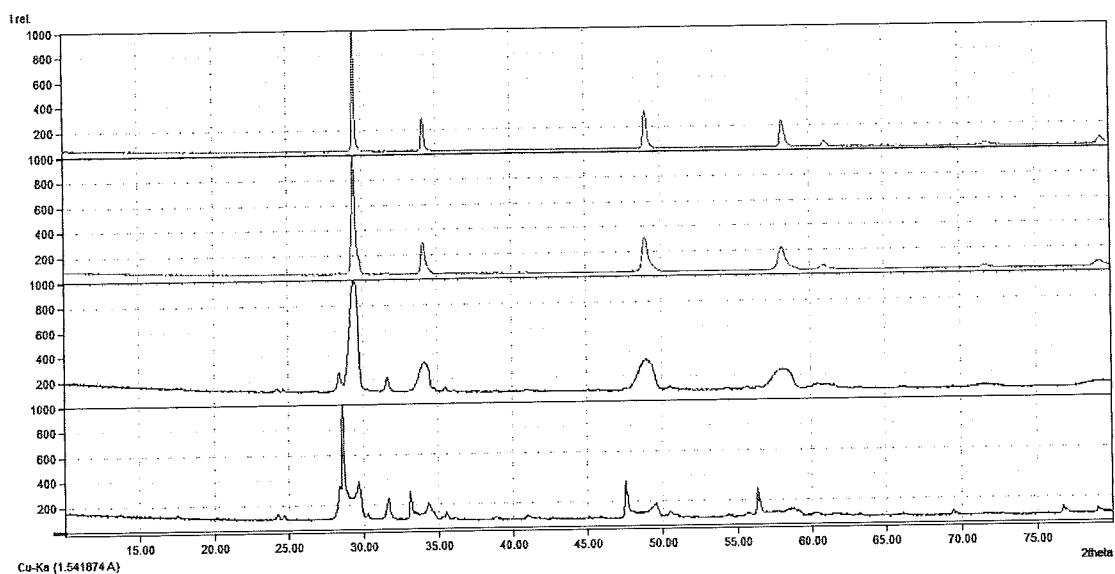


Figura4. Difractograme de raze X corespunzătoare probelor ceramice în sistemul oxidic $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ presinterizate și sinterizate

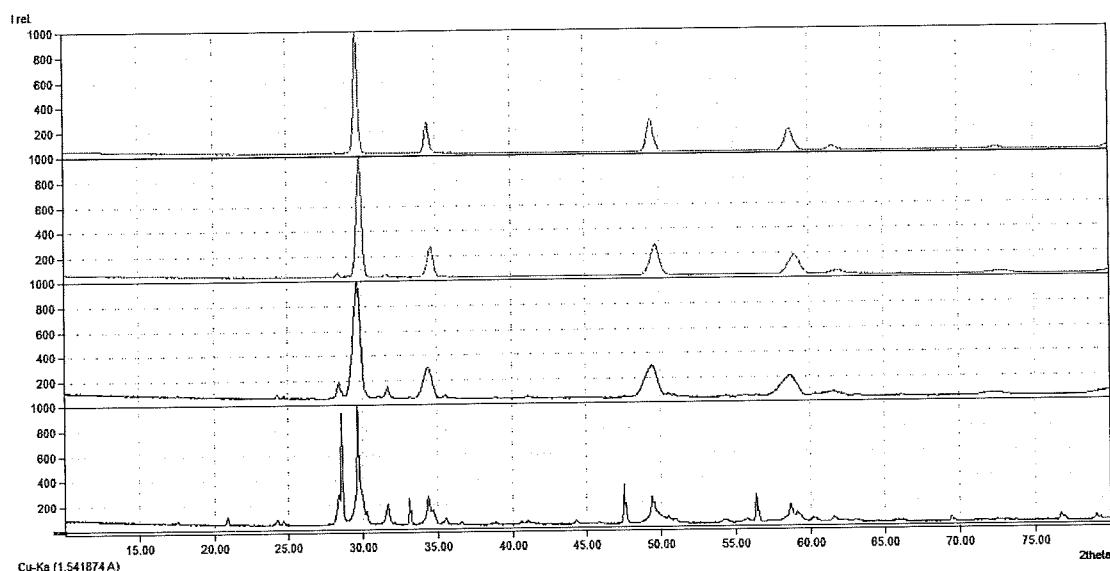
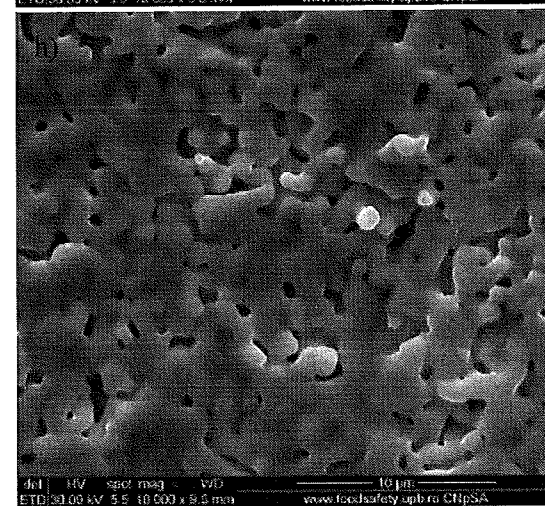
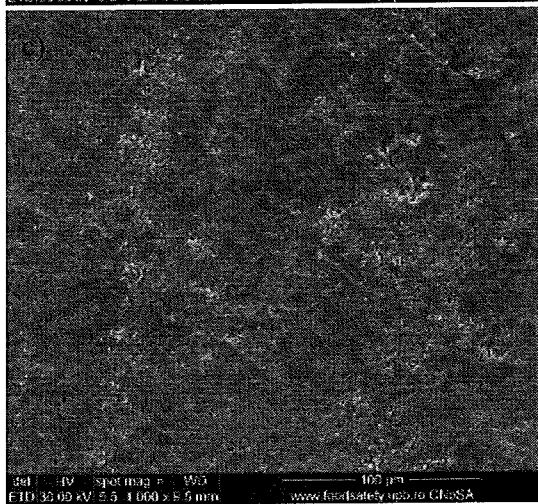
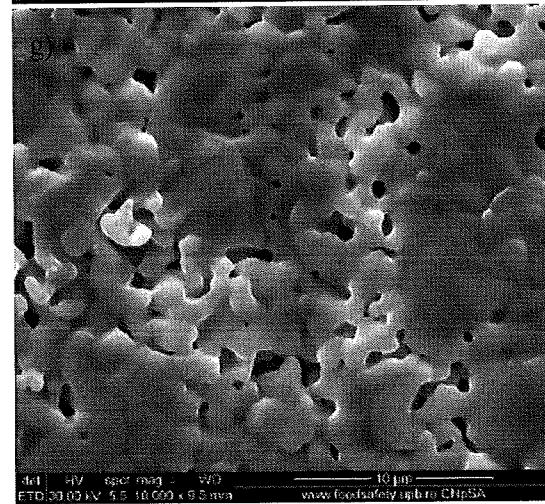
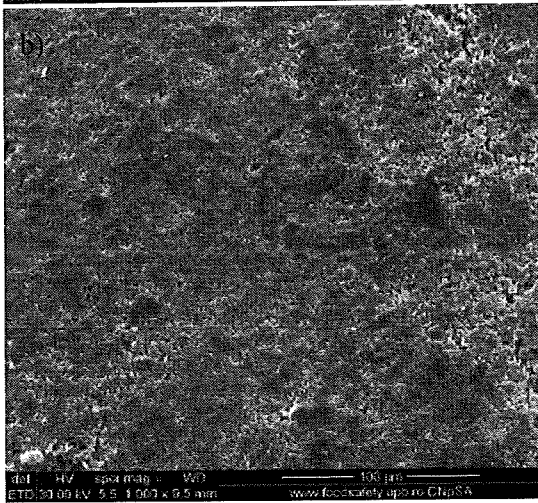
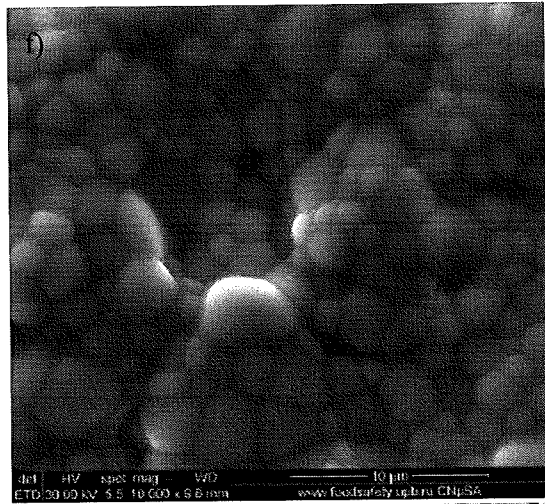
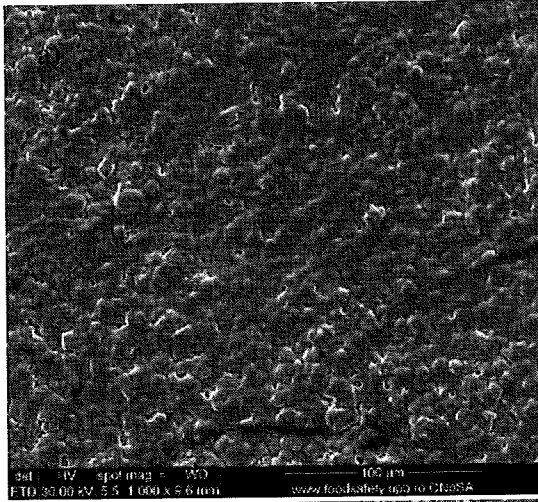


Figura5. Difractograme de raze X corespunzătoare probelor ceramice în sistemul oxidic $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ presinterizate și sinterizate

Identificarea fazelor componente a fost realizată prin compararea cu structuri indexate în baza de date ICDD PDF4+-2021. La temperaturi de tratament termic cuprinse între 1300 și 1500°C, compoziția fazelor este complexă și constă din materiale ceramice cu structuri de simetrie monoclinică - grup spațial $P21/c$ [24], cubică – grup spațial $Ia-3$ [25], cubică – grup spațial $Fm-3m$ [26] și tetragonală – grup spațial $P42/nmc$ [27]. În cazul procesării la 1600°C, a fost determinată o compoziție unifazică cu structură de simetrie cubică, grup spațial $Fm-3m$ specifică materialelor de tip fluorit, cu excepția compoziției din sistemul $\text{ZrO}_2\text{-HfO}_2\text{-CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ unde s-a observat o compoziție bifazică. Stabilizarea fazei de tip fluorit la o temperatură scăzută în comparație cu temperaturile de topire ale oxizilor precursori se datorează efectului entropiei de amestecare pentru materialele din sisteme cuaternare echimolare.

Profilul maximelor de difracție devine mai larg între tratamentele termice de presinterizare și sinterizare, ceea ce arată un posibil gradient de compoziție în soluția solidă formată în timpul celui de-al doilea tratament termic. Urmărind profilul maximelor obținute în difractogramele corespunzătoare probelor tratate termic între 1400 și 1600°C, se poate observa o îngustare a profilului și o scădere a gradului de asimetrie, ceea ce indică un proces de cristalizare dependent de temperatura de procesare termică; pentru proba procesată la 1600°C, maximele au un profil simetric.

Microstructura probelor care au prezentat o compoziție unifazică a fost studiată prin microscopie electronică de baleaj. Rezultatele obținute sunt prezentate în Figura 6. Probele prezintă o microstructură eterogenă, evidențiindu-se granule ceramice poliedrale cu muchii rotunjite și porozitate interconectată pentru toate compozițiile analizate.



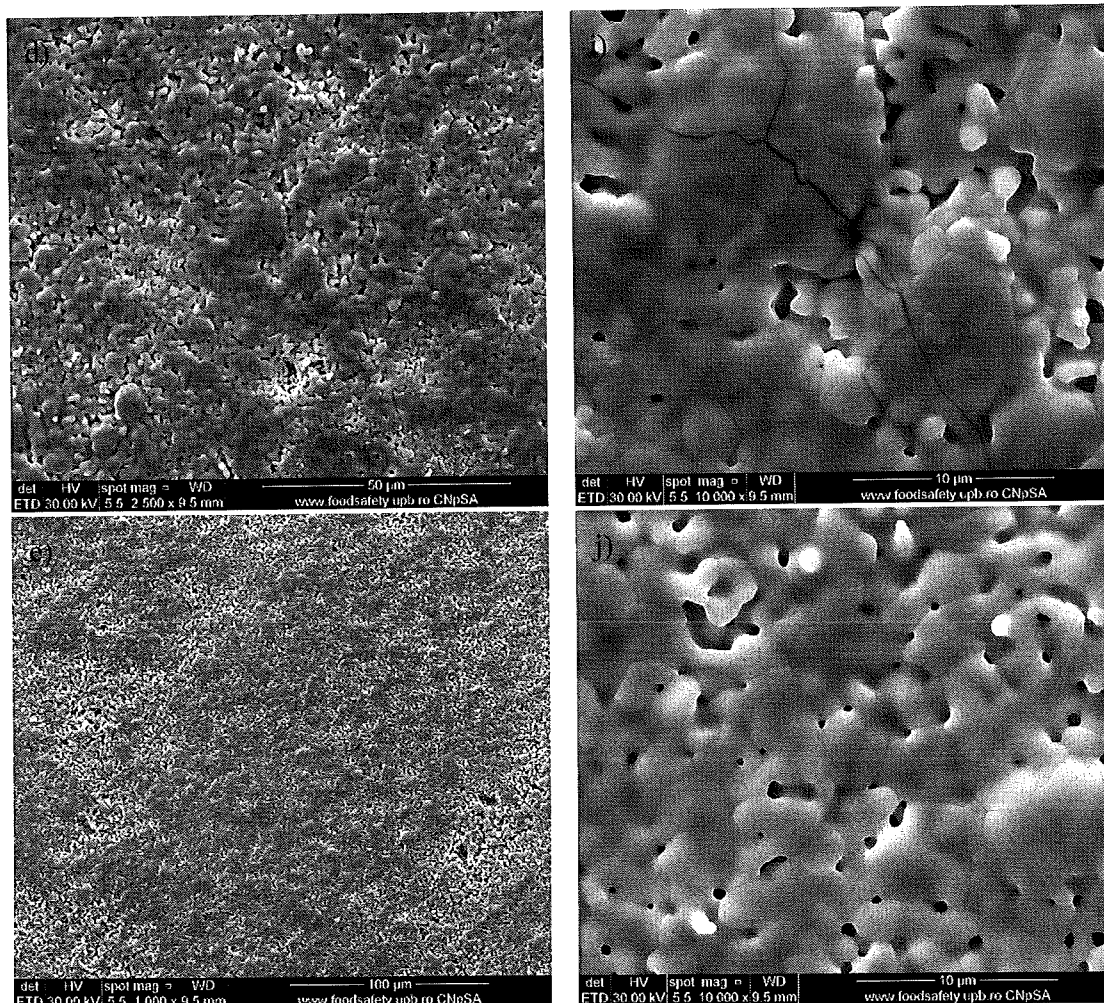


Figura 6. Microstructuraceramicilorsinterizate $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ a) și f), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ b) și g), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ c) și h), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ d) și i), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ e) și j).

Figura 7 prezintă proba ceramică $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ studiată la diferite ordine de mărire prin microscopie electronică de baleaj și imaginile obținute cu detectorul de electroni secundari și detectorul de electroni retroîmprăștiați, precum și distribuția după dimensiune a granulelor măsurate în ariile statistice în care au fost realizate imagini. Microstructura probei constă din granule poliedrale cu muchii rotunjite, cu dimensiuni cuprinse între 1 și 4,5 μm și distribuție după dimensiune monomodală (Figura 7 b) centrată pe domeniul de dimensiuni cuprins între 1,5 și 2,5 μm . Se pot observa arii în care granulele au un grad de compactare ridicat, și, ca atare, prezintă joncțiuni triple perfecte și arii în care densificarea se află într-un stadiu intermediar. Aceasta este o specificitate a compozițiilor cu componente multiple, unde se poate observa o competiție între reacție/descompunere și densificare [28]–[30].

Analiza imaginilor de microscopie electronică cu baleaj obținute cu detectorul de electroni retroîmprăștiați evidențiază cu contraste diferite de gri concentrarea unor

elemente în anumite arii din imaginea studiată sau diferențe de înălțime la suprafața probei [31].

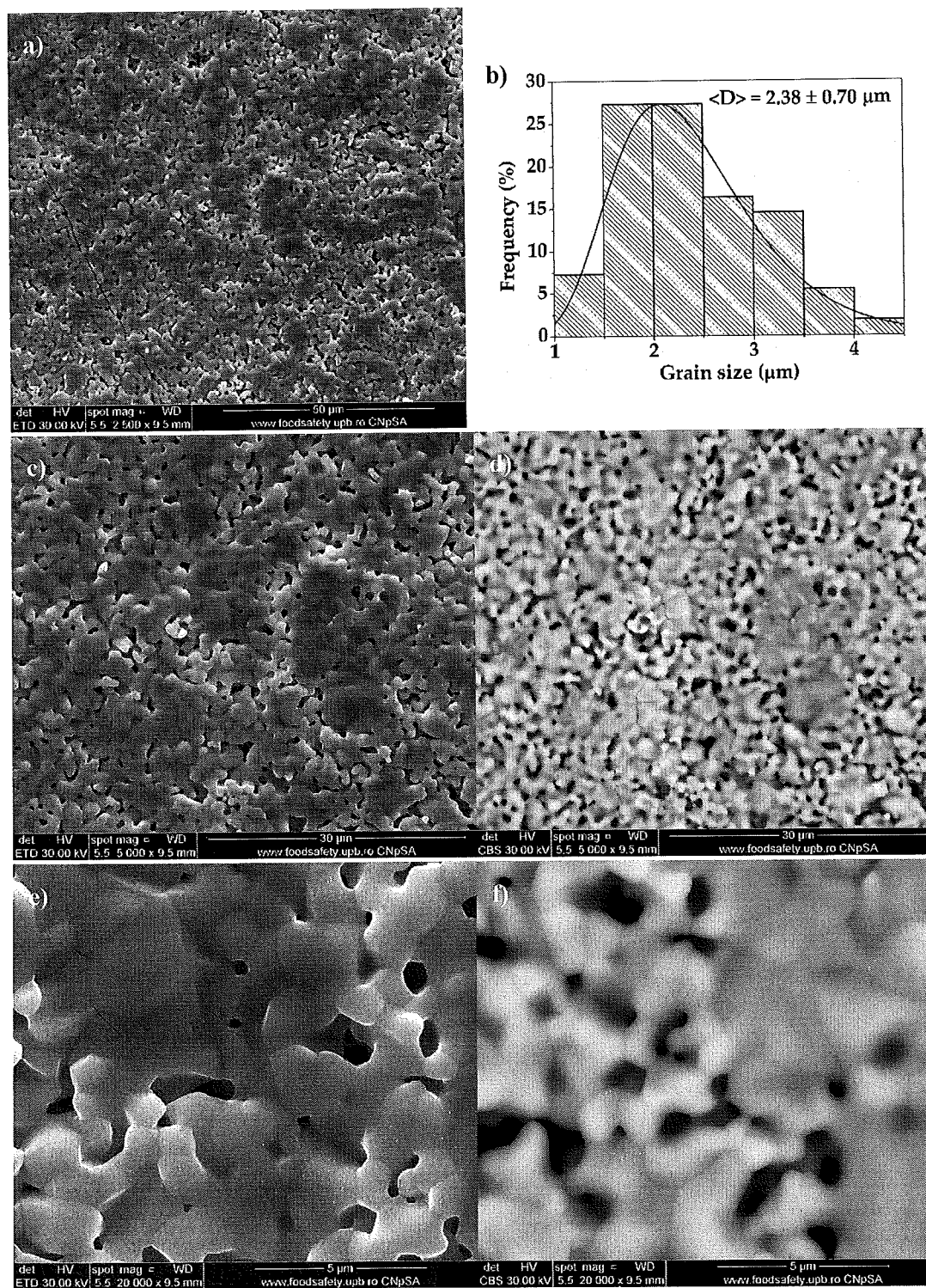
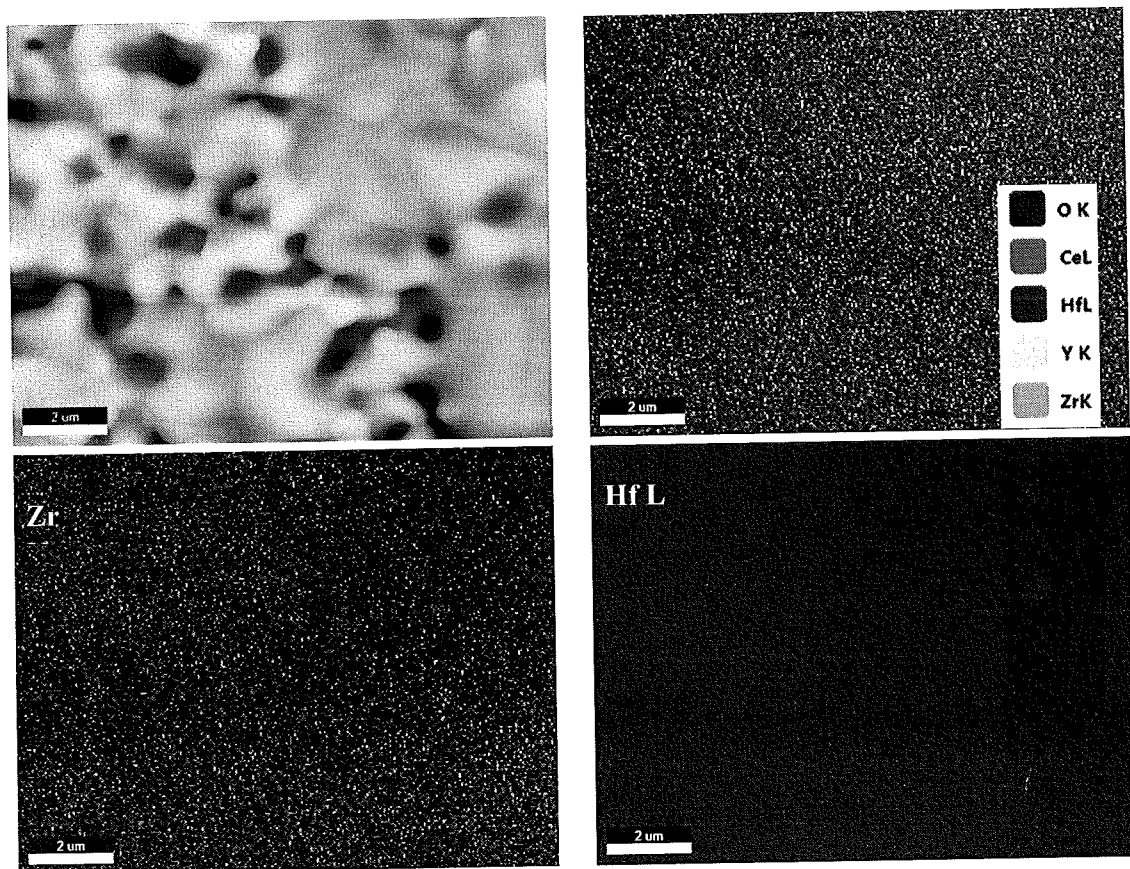


Figura 7. a), c), e) imagini de microscopie electronică de baleaj în electroni secundari, d), f) imagini de microscopie electronică de baleaj în electroni retroîmprăștiați și b) distribuție

după dimensiune a granulelor probei ceramice de $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ ceramic sinterizată la 1600°C

Pentru a distinge între cele două posibile situații menționate anterior, sunt necesare studii imagistice la rezoluții atomice sau nanometrice. Tehnicile disponibile pentru realizarea unor astfel de studii sunt tomografia atomică raportată și în cazul altor compoziții oxidice de entropie înaltă sau imagistica de microscopie electronică prin transmisie cuplată cu spectrometrie de raze X dispersivă în energie sau spectrometrie de pierdere de energie a electronilor. Figura 8 ilustrează distribuția elementală la o mărire de 20000 în care sunt prezente atât zone de contrast mai deschis cu porozitate ridicată cât și zone de contrast mai închis cu o densificare avansată.



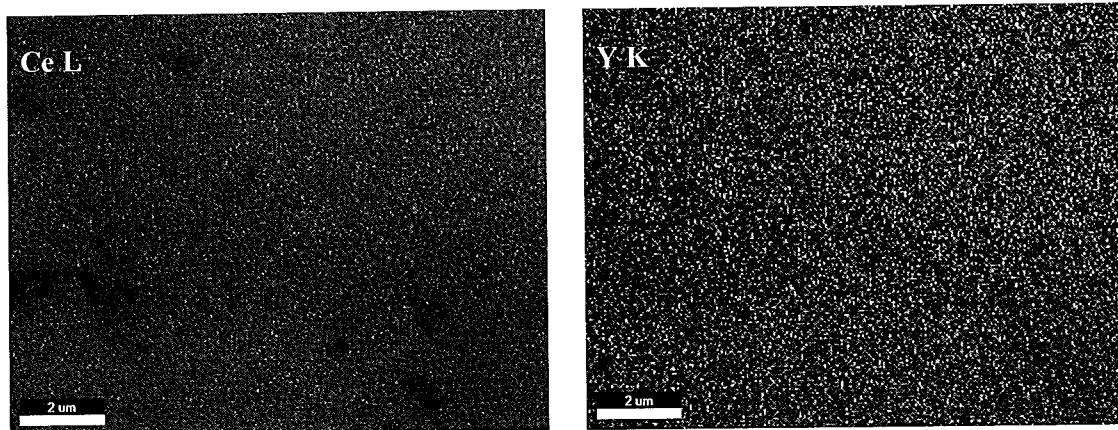


Figura 8. Distribuție elementală corespunzătoare probei ceramice $Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.25}O_{1.875}$ sinterizată la 1600°C

Se poate constata că zirconiu și yttriu sunt distribuite uniform în aria analizată, dar hafniu și ceriu sunt distribuite eterogen. Așadar, hafniu este concentrat în aria în care se observă un grad redus de densificare și ceriu se concentrează în ariile bine densificate. Acest efect se poate explica analizând temperaturile de topire ale oxizilor precursori. Dintre cele patru componente oxidice, CeO_2 prezintă cea mai redusă temperatură de topire de 2400°C [32]) în timp ce HfO_2 prezintă cel mai ridicat punct de topire de 2758°C [33]. Comportamentul precursorilor în timpul tratamentelor termice în ceea ce privește difuzivitatea, reactivitatea și densificarea este influențat de temperatura de topire și de caracteristici structurale precum starea de oxidare, numărul de coordinare și starea de spin [34].

Microdurețea determinată pentru probele ceramice sinterizate la 1600°C a prezentat valori medii conform datelor prezentate în Tabelul 1.

Tabelul 1. Microdurețea

	H_v
$Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}La_{0.25}O_{1.875}$	470
$Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Y_{0.25}O_{1.875}$	461
$Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Yb_{0.25}O_{1.875}$	400
$Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Nd_{0.25}O_{1.875}$	458
$Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Gd_{0.25}O_{1.875}$	416

Testarea rezistențelor mecanice la compresiune a fost realizată în triplicat și a condus la rezultate concludente doar în cazul $Zr_{0.25}Hf_{0.25}Ce_{0.25}Yb_{0.25}O_{1.875}$ pentru care s-a determinat o valoare medie a rezistenței mecanice la compresiune de 20 MPa. În cazul celorlalte compoziții analizate nu a putut fi determinată rezistența mecanică în domeniul de 0-180 MPa.

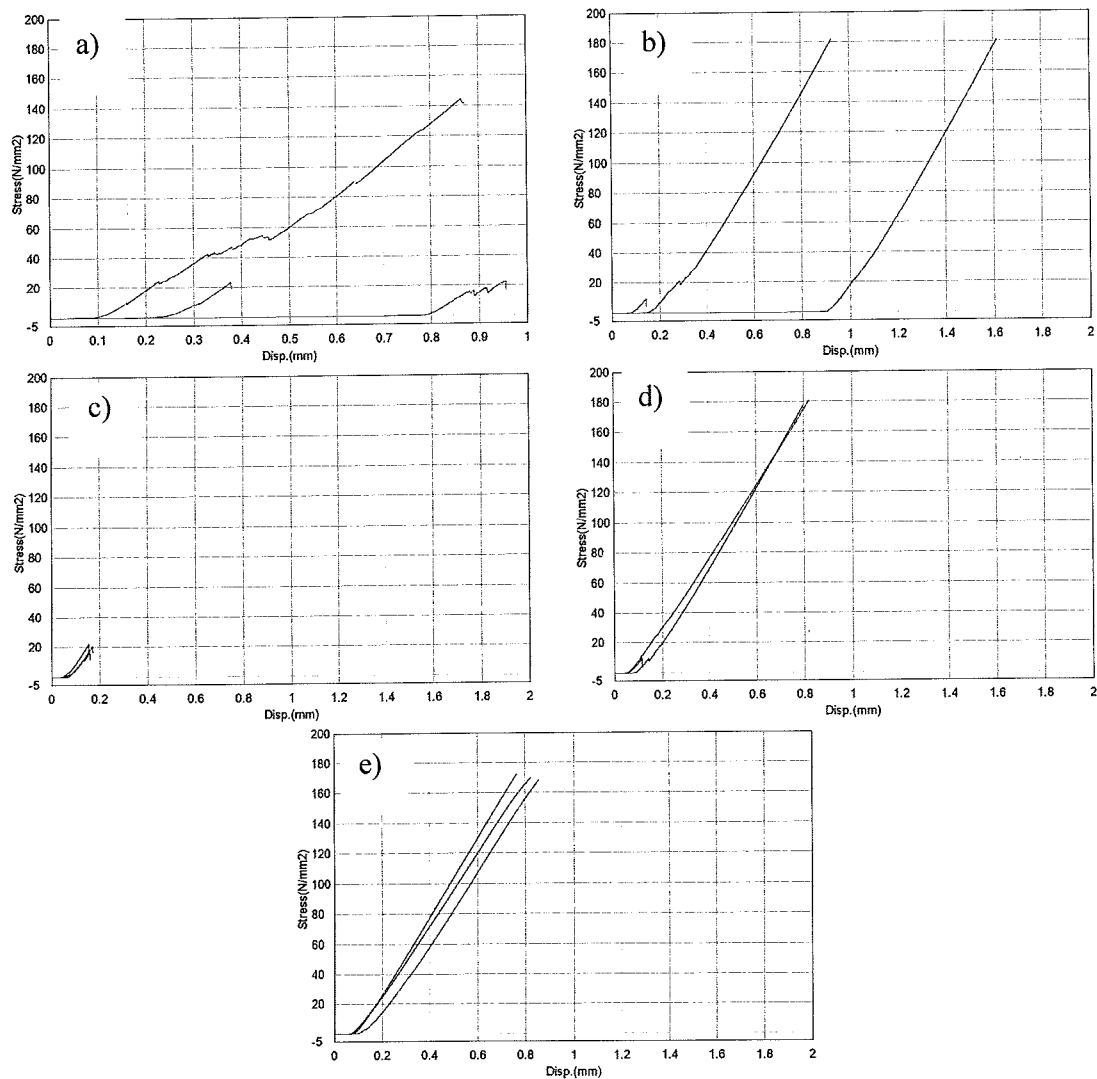


Figura9. Curbele tensiune – deplasare înregistrate pentru probele ceramice sinterizate la 1600°C $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{La}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ a), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ b), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Yb}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ c), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ d), $\text{Zr}_{0.25}\text{Hf}_{0.25}\text{Ce}_{0.25}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ e).

Bibliografie

- [1] C. W. Parmelee and C. G. Harman, *Ceramic glazes*, Third Edit. Boston: Cahnners Books, 1973.
- [2] A. I. Andrews, *Porcelain Enamels: the preparation, application and properties of enamel*, Second Edi. Champaign (IL): Gerrard Press, 1961.
- [3] C. Oses, C. Toher, and S. Curtarolo, "High-entropy ceramics," *Nat. Rev. Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 295–309, 2020, doi: 10.1038/s41578-019-0170-8.
- [4] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004, doi: 10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [5] J. W. Yeh *et al.*, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 5, pp. 299–303+274, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [6] J. W. Gibbs, "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances," *Trans. Connect. Acad. Arts Sci.*, vol. 3, no. 96, pp. 108-248/343-524, 1876.
- [7] A. Findlay, *The Phase Rule and its Applications*, vol. 30. Dover Publications, 1911.
- [8] C. M. Rost *et al.*, "Entropy-stabilized oxides," *Nat. Commun.*, vol. 6, 2015, doi: 10.1038/ncomms9485.
- [9] L. Xu, H. Wang, L. Su, D. Lu, K. Peng, and H. Gao, "A new class of high-entropy fluorite oxides with tunable expansion coefficients, low thermal conductivity and exceptional sintering resistance," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021.
- [10] K. Chen, J. Ma, C. Tan, C. Li, and L. An, "An anion-deficient high-entropy fluorite oxide with very low density," *Ceram. Int.*, 2021.
- [11] H. Junjie, H. Guo, L. Jing, and T. Jingchao, "New class of high-entropy defect fluorite oxides RE₂ (CeO. 2ZrO. 2HfO. 2SnO. 2TiO. 2) 2O₇ (RE= Y, Ho, Er, or Yb) as promising thermal barrier coatings," *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021.
- [12] J. Arshad, N. K. Janjua, and R. Raza, "Synthesis of Novel (Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Ni) ₃ O ₄ High Entropy Oxide with Characterization of Structural and Functional Properties and Electrochemical Applications," *J. Electrochem. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 112–125, 2021.
- [13] H. Xiang, L. Yao, J. Chen, A. Yang, H. Yang, and L. Fang, "Microwave dielectric high-entropy ceramic Li (GdO. 2HoO. 2ErO. 2YbO. 2LuO. 2) GeO₄ with stable temperature coefficient for low-temperature cofired ceramic technologies," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 93, pp. 28–32, 2021.
- [14] Y. Sharma *et al.*, "High Entropy Oxide Relaxor Ferroelectrics," *arXiv Prepr. arXiv2106.00868*, 2021.
- [15] S. He *et al.*, "High entropy spinel oxide for efficient electrochemical oxidation of ammonia," *Nano Res.*, pp. 1–7, 2021.
- [16] A. A. Voskanyan, K. Lilova, S. J. McCormack, W. M. Kriven, and A. Navrotsky, "A new class of entropy stabilized oxides: Commensurately modulated A₆B₂O₁₇ (A= Zr, Hf; B= Nb, Ta) structures," *Scr. Mater.*, vol. 204, p. 114139, 2021.
- [17] A. H. Phakatkar *et al.*, "Ultrafast Synthesis of High Entropy Oxide Nanoparticles by Flame Spray Pyrolysis," *Langmuir*, 2021.
- [18] J. Gild, M. Samiee, L. Braun, T. Harrington, and H. Vega, "High-entropy fluorite oxides," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. February, pp. 3578–3584, 2018, doi: 10.14311/AP.2013.53.0854.

- [19] K. Chen *et al.*, "A five-component entropy-stabilized fluorite oxide," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 38, no. 11, pp. 4161–4164, 2018, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.04.063.
- [20] A. J. Wright, Q. Wang, C. Huang, A. Nieto, R. Chen, and J. Luo, "Journal of the European Ceramic Society From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics□: A case study of fluorite oxides," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 40, no. January, pp. 0–1, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.01.015.
- [21] V.-A. Surdu and E. Andronescu, "Phase Formation in Heterovalent Equimolar Quinary Oxide Systems of ZrO₂-HfO₂-CeO₂-Nb₂O₅-RE₂O₃ Type (RE = Y, Yb, Nd, Gd)," *Ceramics*, vol. 4, no. 3, 2021, doi: 10.3390/ceramics4030035.
- [22] A. Sedegov, S. Vorotilo, V. Tsybulin, K. Kuskov, and D. Moscovskikh, "Synthesis and study of high-entropy ceramics based on the carbides of refractory metals," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 558, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1757-899X/558/1/012043.
- [23] V. A. Surdu and E. Andronescu, "ROLUL ENTROPIEI CONFIGURAȚIONALE ÎN SISTEME OXIDICE DE TIP FLUORIT – SCURTĂ RECENZIE THE ROLE OF CONFIGURATIONAL ENTROPY IN FLUORITE OXIDES SYSTEMS□: A MINI-REVIEW," *Rev. Rom. Mater. Rom. J. Mater.*, vol. 51, no. 3, pp. 327–334, 2021.
- [24] S. K. Filatov and V. A. Frank-Kamenetskii, "Anomalous thermal expansion of ZrO₂ and HfO₂ over the range 20 to 1200°C," *Sov. Physics-Crystallography*, vol. 14, pp. 696–699, 1970, [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/4141008>.
- [25] D. Grier and G. McCarthy, "ICDD Grant-in-Aid," *North Dakota State Univ. Fargo, North Dakota, USA*, 1991.
- [26] A. Gayen, K. R. Priolkar, A. K. Shukla, N. Ravishankar, and M. S. Hegde, "Oxide-ion conductivity in CuxCe1-xO2-δ (0≤x≤0.10)," *Mater. Res. Bull.*, vol. 40, no. 3, pp. 421–431, 2005, doi: <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2004.12.006>.
- [27] U. Martin, H. Boysen, and F. Frey, "Neutron powder investigation of tetragonal and cubic stabilized zirconia, TZP and CSZ, at temperatures up to 1400 K," *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 49, no. 3, pp. 403–413, 1993.
- [28] H. Majidian, L. Nikzad, H. Eslami-Shahed, and T. Ebadzadeh, "Phase evolution, microstructure, and mechanical properties of alumina–mullite–zirconia composites prepared by Iranian andalusite," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 13, no. 6, pp. 1024–1032, 2016.
- [29] H. Majidian, L. Nikzad, and M. Farvizi, "Improvement of the Thermal Stability of Zircon by Formation of the Solid Solution of Cr in Zircon," *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 8, no. 4, pp. 1249–1261, 2020.
- [30] M. Goldberg *et al.*, "The influence of Co additive on the sintering, mechanical properties, cytocompatibility, and digital light processing based stereolithography of 3Y-TZP-5Al₂O₃ ceramics," *Materials (Basel)*, vol. 13, no. 12, p. 2789, 2020.
- [31] R. O'Connell *et al.*, "Comparative study of image contrast in scanning electron microscope and helium ion microscope," *J. Microsc.*, vol. 268, no. 3, pp. 313–320, 2017.
- [32] X. Song, L. Wang, M. Niinomi, M. Nakai, Y. Liu, and M. Zhu, "Microstructure and fatigue behaviors of a biomedical Ti–Nb–Ta–Zr alloy with trace CeO₂ additions," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 619, pp. 112–118, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.09.069>.
- [33] T. Tobase *et al.*, "Pre-Transitional Behavior in Tetragonal to Cubic Phase Transition in HfO₂ Revealed by High Temperature Diffraction Experiments," *Phys. status solidi*, vol. 255, no. 11, p. 1800090, Nov. 2018, doi: <https://doi.org/10.1002/pssb.201800090>.

- [34] J. Liu *et al.*, "In-situ TEM study of irradiation-induced damage mechanisms in monoclinic-ZrO₂," *Acta Mater.*, vol. 199, pp. 429–442, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.08.064>.



Adrian Surdu <surdu.adrian@gmail.com>

Submission received for Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics (Submission ID: 212264797)

1 message

rpsupport@tandf.co.uk <rpsupport@tandf.co.uk>
To: surdu.adrian@gmail.com

Fri, Dec 3, 2021 at 11:07 PM



Dear Vasile-Adrian Surdu,

Thank you for your submission.

Submission ID	212264797
Manuscript Title	Multi length-scale characterization and microhardness of entropy stabilized Zr _{0.25} Hf _{0.25} Ce _{0.25} Y _{0.25} O _{2-δ} ceramic
Journal	Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics

You can check the progress of your submission, and make any requested revisions, on the Author Portal.

Thank you for submitting your work to our journal.

If you have any queries, please get in touch with YAAC--peerreview@journals.tandf.co.uk.

Kind Regards,

Advances in Applied Ceramics: Structural, Functional and Bioceramics Editorial Office