

Взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и самария при температуре 1500 °С

Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, И. С. Беляева, Г. П. Барбарош

Впервые исследованы фазовые равновесия в тройной системе ZrO_2 — CeO_2 — Sm_2O_3 при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из их азотнокислых растворов выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. Использовали рентгенофазовый и микроструктурный анализы. Установлено образование в системе твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов и упорядоченной фазы $Sm_2Zr_2O_7$.

Системы с оксидами циркония, церия и самария являются весьма перспективными в качестве альтернативных материалов для разработки теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1—14]. Сведения о фазовых равновесиях в тройной системе ZrO_2 — CeO_2 — Sm_2O_3 в литературе отсутствуют. Фазовые соотношения в ограничивающих бинарных системах ZrO_2 — CeO_2 , ZrO_2 — Sm_2O_3 , CeO_2 — Sm_2O_3 исследованы в работах [3, 15—41].

В субсолидусной области диаграммы состояния системы ZrO_2 — CeO_2 при 1500 °С установлено существование следующих фаз: тетрагональной T- ZrO_2 в интервале концентраций 0—18% (мол.) CeO_2 и кубической F- CeO_2 в интервале 56—100% (мол.) CeO_2 . Найдена широкая двухфазная область (F + T) в интервале концентраций 18—56% (мол.) CeO_2 . Тетрагональная модификация ZrO_2 не закаливается после изотермической выдержки при 1500 °С в течение 24 ч, вместо нее наблюдали образование моноклинной фазы M- ZrO_2 [37—41].

В системе ZrO_2 — Sm_2O_3 при 1500 °С обнаружены области твердых растворов на основе тетрагональной и кубической модификаций ZrO_2 , моноклинной (B) модификации Sm_2O_3 и упорядоченной фазы, кристаллизующейся в кубической структуре типа пирохлора $Sm_2Zr_2O_7$ (Py) [19, 15—32]. Растворимость Sm_2O_3 в T- ZrO_2 невелика и составляет 0,5% (мол.). Границы двухфазной области T + F простираются от 0,5 до 20% (мол.) Sm_2O_3 . Область твердых растворов на основе флюорита претерпевает разрыв в температурном и концентрационном интервалах существования соединения $Sm_2Zr_2O_7$ (Py). Границы области гомогенности F-фазы при 1500 °С составляют 35—51 и 73—79% (мол.) ZrO_2 . Период *a* кристаллических решеток твердых растворов возрастает от 0,5319 до 0,5349 нм и от 0,5178 до 0,5217 нм. Области гомогенности F-фазы отделены узкими двухфазными полями F + Py от поля твердых растворов на основе упорядоченной фазы $Sm_2Zr_2O_7$ со структурой типа пирохлора. Протяженность гетерогенной двухфазной области Py + F с увеличением содержания оксида самария расширяется. Границы протяженности области гомогенности цирконата самария составляют 30—45% (мол.) Sm_2O_3 (1500 °С). Период *a* кубической решетки твердых растворов $Sm_2Zr_2O_7$ возрастает от 1,0488 нм для состава 67% (мол.) ZrO_2 —33% (мол.) Sm_2O_3 до

© Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, И. С. Беляева, Г. П. Барбарош, 2009

1,0667 нм для состава* 55% (мол.) ZrO_2 —45% (мол.) Sm_2O_3 . С уменьшением температуры область гомогенности твердых растворов на основе фазы пироклора постепенно расширяется и достигает максимальной величины вблизи эвтектоида, где ожидается реакция между фазами флюорита и пироклора с В-формой оксида самария, протекающая по схеме $F-ZrO_2 \rightleftharpoons Sm_2Zr_2O_7 + B-Sm_2O_3$. Область гомогенности $\langle B-Sm_2O_3 \rangle$ невелика. Растворимость ZrO_2 в В-модификации Sm_2O_3 составляет ~2% (мол.). Периоды кристаллической решетки В-фазы изменяются от $a = 1,3925$, $b = 0,3632$ и $c = 0,8680$ нм, $\gamma = 90,42$ для чистого Sm_2O_3 до $a = 1,3897$, $b = 0,3630$ и $c = 0,8679$ нм, $\gamma = 90,10$ для предельного состава твердого раствора [35].

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Sm_2O_3 (моноклинная модификация оксидов редкоземельных элементов, B) при температуре 1500 °С показали, что в системе $CeO_2-Sm_2O_3$ образуются три типа твердых растворов, имеющих кубическую структуру, на основе F- CeO_2 и C- Sm_2O_3 , а также моноклинной модификации на основе B- Sm_2O_3 , которые разделены двухфазными полями F + C и C + B [1, 2, 4—14]. Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F- CeO_2 , C- и B- Sm_2O_3 определены составами с 25—30, 65—70 и 97—98% (мол.) Sm_2O_3 при 1500 °С.

Растворимость Sm_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет 25% (мол.) при 1500 °С (150 ч). Период a кристаллической решетки возрастает от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до 0,5446 нм для образца, содержащего 30% (мол.) Sm_2O_3 . Растворимость CeO_2 в моноклинной B-модификации оксида самария составляет 3% (мол.) CeO_2 (1500 °С). Периоды кристаллической решетки В-фазы изменяются от $a = 1,3925$, $b = 0,3632$ и $c = 0,8680$ нм, $\gamma = 90,42$ для чистого Sm_2O_3 до $a = 1,3018$, $b = 0,3578$ и $c = 0,9437$ нм, $\gamma = 88,5$ для предельного состава твердого раствора [36].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксида церия с оксидами циркония и самария при температуре 1500 °С.

Для исследования приготовлены образцы, составы которых лежат на шести лучах: $ZrO_2-(50CeO_2-50Sm_2O_3)$, $CeO_2-(69ZrO_2-31Sm_2O_3)$, $ZrO_2-(30CeO_2-70Sm_2O_3)$, $ZrO_2-(70CeO_2-30Sm_2O_3)$, $ZrO_2-(10CeO_2-90Sm_2O_3)$, $Sm_2O_3-(60ZrO_2-40CeO_2)$ и трех изоконцентрах: 21% (мол.) ZrO_2 , 45% (мол.) ZrO_2 и 85% (мол.) ZrO_2 .

В качестве исходных веществ использовали азотнокислые соли циркония $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ и церия $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Sm_2O_3 марки СМО-Е с содержанием основного компонента не менее 99,99%.

Образцы готовили с концентрационным шагом 1—5% (мол.) из растворов нитратов с последующим выпариванием и разложением нитратов на оксиды путем прокаливании при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы подвергали двухступенчатой термообработке: в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (2276 ч), некоторые образцы обжигали при 700 °С (40 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин.

* Здесь и далее составы сплавов приведены в % (мол.).

Фазовый состав образцов исследовали методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Скорость сканирования составляла 1—4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15\text{—}80^\circ$. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATPAC с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы.

Микроструктуры изучали на шлифах отожженных образцов с использованием данных локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного на установке Superprobe-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA), в обратно (BSE) и во вторично отраженных электронах (SE), характеристическом излучении. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно. По полученным результатам построено изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ (рис. 1). Исходный химический и фазовый составы образцов, обожженных при 1500°C , периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1.

Новые фазы в тройной системе $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ не обнаружены. Характер фазовых равновесий в системе при 1500°C определяет строение ограничивающих двойных систем. Установлено, что в тройной системе образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 ,

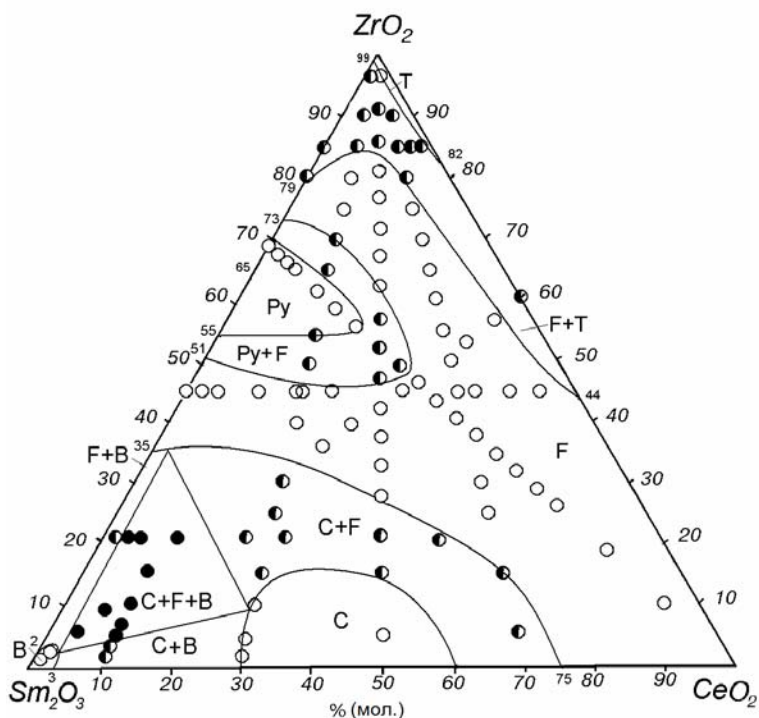


Рис. 1. Изотермическое сечение диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2\text{—CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 1500°C (○ — одно-, ● — двух-, ● — трехфазные образцы).

Т а б л и ц а 1. Исходный химический и фазовый составы образцов системы $ZrO_2-CeO_2-Sm_2O_3$ после обжига образцов при 1500 °С (по данным РФА)

Химический состав, % (мол.)			Фазовый состав	Период a кристаллических решеток фаз, $\pm 0,0002$ нм		
ZrO ₂	CeO ₂	Sm ₂ O ₃		<F>	Py	<C>
1	2	3	4	5	6	7
Разрез ZrO ₂ —(50CeO ₂ —50Sm ₂ O ₃)						
0	50	50	<C>	—	—	1,0916
5,4	47,3	47,3	<C> + <F>	—	—	1,0870
16	42	42	<C>↓ + <F>	0,5403	—	1,0807
20	40	40	<C>↓ + <F>	0,5403	—	—
22	39	39	<C> + <F>	0,5392	—	1,0779
27	36,5	36,5	<F>	0,5380	—	—
32	34	34	<F>	0,5368	—	—
37	31,5	31,5	<F>	0,5342	—	—
42	29	29	<F>	0,5328	—	—
47	26,5	26,5	<F> + Py	0,5303	1,0606	—
57	21,5	21,5	<F> + Py	0,5277	—	—
62	19	19	<F>	0,5252	—	—
67	16,5	16,5	<F>	0,5239	—	—
72	14	14	<F>	—	—	—
76	12	12	<F>	0,5211	—	—
81,4	9,3	9,3	<F>	0,5184	—	—
86	7	7	<F> _{осн.} + <T>* [*]	0,5153	—	—
90,8	4,6	4,6	<F> + <T>*↑	0,5167	—	—
95,4	2,3	2,3	<F> + <T>*↑	0,5168	—	—
96	2	2	<F>↓ + <T>* [*]	0,5166	—	—
97,2	1,4	1,4	<F>↓↓ + <T>*↑↑	0,5135	—	—
98	1	1	<T>* [*]	—	—	—
99	0,5	0,5	<T>* [*]	—	—	—
Разрез CeO ₂ —(69ZrO ₂ —31Sm ₂ O ₃)						
69	0	31	Py	—	1,0547	—
68	1	31	Py	—	1,0542	—
67	2	31	Py	—	1,0554	—
66	3	31	Py	—	1,0555	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
66	4	30	Py	—	1,0542	—
65	5	30	Py	—	1,0542	—
62	10	28	Py	—	1,555	—
59	14	27	Py	—	1,0543	—
55	19	26	Py	—	1,0583	—
49	29	22	<F> + Py сл.	0,5292	1,0584	—
46	34	20	<F>	0,5297	—	—
42	39	19	<F>	0,5305	—	—
39	44	17	<F>	0,5311	—	—
36,1	48,4	15,5	<F>	0,5310	—	—
32	53	15	<F>	0,5330	—	—
28	58	14	<F>	0,5333	—	—
25	63	12	<F>	0,5341	—	—
18	74	8	<F>	0,5358	—	—
11	84	5	<F>	0,5374	—	—
3	95	2	<F>	0,5392	—	—
Разрез ZrO_2 —(30CeO ₂ —70Sm ₂ O ₃)						
2	29,5	68,5	<C>	—	—	1,0886
3	29	68	<C>	—	—	1,0888
4	29	67	<C>	—	—	1,0896
5	29	66	<C>	—	—	1,0897
10	27	63	<C>	—	—	1,0856
15	25,5	59,5	<F> + <C>	—	—	1,0840
25	23	52	<F> + <C>	0,5392	—	—
30	21	49	<F> + <C>	0,5385	—	—
40	18	42	<F>	0,5349	—	—
45	16,5	38,5	<F>	0,5341	—	—
50	15	35	<F> + Py	0,5309	1,0621	—
55	13,5	31,5	<F> + Py	0,5293	1,0584	—
65	10	25	<F>сл. + Py осн.	0,5260	1,0521	—
70	9	21	<F> + Py	0,5239	1,0478	—
75	8,5	16,5	<F>	0,5215	—	—
80	6	14	<F>	0,5193	—	—
85	5,5	9,5	<F> + <T>*	0,5172	—	—
90	3	7	<F> + <T>*↑	0,5187	—	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
Разрез ZrO_2 —(70CeO ₂ —30Sm ₂ O ₃)						
5	66,5	28,5	<F> + <C>	0,5282	—	—
15	59,6	25,4	<F> + <C>	0,5397	—	1,0794
25	52	23	<F>	0,5369	—	—
30	49	21	<F>	0,5357	—	—
45	38	17	<F>	0,5303	—	—
50	35	15	<F>	0,5287	—	—
55	31,5	13,5	<F>	0,5271	—	—
60	27,5	12,5	<F>	0,5260	—	—
65	24	11	<F>	0,5260	—	—
70	20,5	9,5	<F>	0,5208	—	—
75	17	8	<F>	0,520	—	—
80	14	6	<F> + <T>*сл.	0,5184	—	—
85	10	5	<F> + <T>**осн.	0,5178	—	—
90	7	3	<F> + <T>**осн.	0,5208	—	—
Разрез ZrO_2 —(10CeO ₂ —90Sm ₂ O ₃)						
2	10	88	 + <C>	—	—	—
3	10	87	 + <C>	—	—	—
4	9,5	86,5	 + <C> + <F>	—	—	—
5	9,5	85,5	↓ + <C> + <F>	—	—	—
10	9,5	80,5	↓ + <C> + <F>	—	—	—
15	9	76	↓ + <C>↑ + <F>	—	—	—
Изоконцентра 21% (мол.) ZrO_2						
21	1	78	 + <F>	—	—	—
21	2	77	 + <F>↑	—	—	—
21	3	76	 + <F> + <C> сл.	—	—	—
21	4	75	 + <F> + <C>сл.	—	—	—
21	5	74	сл. + <F> + <C>сл.	—	—	—
21	10	69	 + <F> + <C>	—	—	—
21	20	59	<F> + <C>	—	—	—
21	25	54	<F> + <C>	—	—	—
21	30	49	<F> + <C>	—	—	—
21	35	44	<F> + <C>↓	—	—	—
21	45	34	<F> + <C>сл.	—	—	—
Разрез Sm_2O_3 —(60ZrO ₂ —40CeO ₂)						
60	40	0	<F> + <T>	0,5288	—	—
57	38	5	<F>	0,5249	—	—
53,5	36,5	10	<F>	0,5269	—	—

Продолжение таблицы 1

1	2	3	4	5	6	7
39,5	25,5	35	<F>	0,5349	—	—
36	24	40	<F>осн. + <C>сл.	0,5374	—	—
9,5	5,5	85	 + <F> + <C>	0,5380	—	—
6	4	90	 + <F> + <C>	0,5414	—	—
3	2	95	 + <F> + <C>	—	—	—
2,5	1,5	96	 + <F> + <C>	—	—	—
2	1	97		—	—	—
1,5	0,5	98		—	—	—
0,5	0,5	99		—	—	—
Изоконцентра 45% (мол.) ZrO ₂						
45	0	55	<F>	0,5349	—	—
45	1	54	<F>	0,5358	—	—
45	2	53	<F>	0,5357	—	—
45	3	52	<F>	0,5363	—	—
45	4	51	<F>	0,5363	—	—
45	10	45	<F>	0,5358	—	—
45	20	35	<F>	—	—	—
45	45	10	<F>	0,5292	—	—
45	50	5	<F>	0,5239	—	—
45	55	0	<F> + <T> ($a = 0,5292$; $c = 0,5315$; $c/a = 1,0$)	0,5287	—	—
Изоконцентра 85% (мол.) ZrO ₂						
85	0	15	<F>	—	—	—
85	11	4	<F>осн. + <T>*	—	—	—
85	12	3	<F> + <T>**	—	—	—
85	13	2	<F> + <T>**осн.	—	—	—
85	14	1	<F>сл. + <T>**осн.	—	—	—
85	15	0	<T>**	—	—	—

*При заданных условиях ($T = 1500$ °C, 150 ч, на воздухе) T-ZrO₂ не закаливается, вместо нее наблюдали образование M-ZrO₂.

**Наблюдали частичную стабилизацию T-фазы. Обозначения фаз: <T>, , <C>, <F> — твердые растворы на основе соответственно тетрагональной модификации ZrO₂, моноклинной модификации Sm₂O₃, кубической модификации Sm₂O₃, кубической модификации со структурой типа флюорита CeO₂, ZrO₂; Py — упорядоченная фаза Sm₂Zr₂O₇ типа пирохлора. Другие обозначения: осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑ — содержание фазы увеличивается; ↓ — количество фазы уменьшается.

моноклинной (B) и кубической (C) модификаций Sm₂O₃, кубической модификации типа флюорита (F) CeO₂ и ZrO₂, а также упорядоченной фазы типа пирохлора Sm₂Zr₂O₇ (Py).

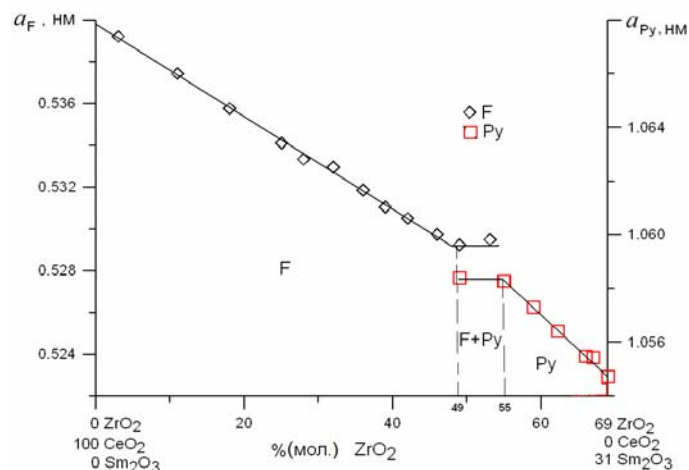


Рис. 2. Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов типа флюорита (F, \diamond) и фазы $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Py, \square) по разрезу CeO_2 —(69 ZrO_2 —31 Sm_2O_3) в системе ZrO_2 — CeO_2 — Sm_2O_3 после обжига образцов при 1500 °С.

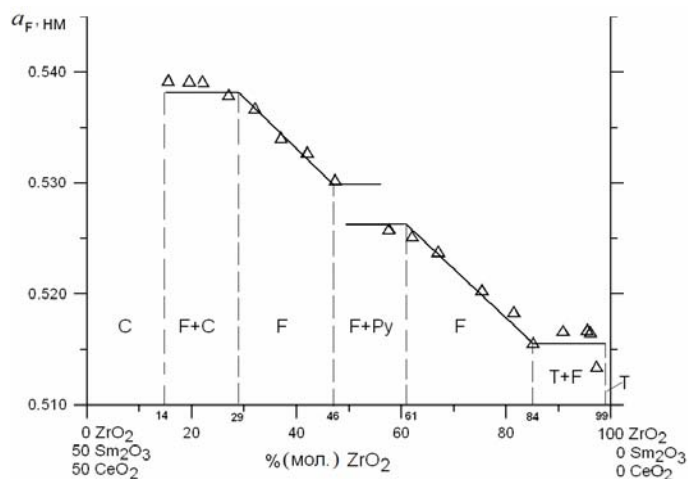


Рис. 3. Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов типа флюорита (F, Δ) по разрезу ZrO_2 —(50 CeO_2 —50 Sm_2O_3) в системе ZrO_2 — CeO_2 — Sm_2O_3 после обжига образцов при 1500 °С.

Для определения положения границ фазовых полей наряду с данными о фазовом составе образцов использовали концентрационные зависимости периодов решетки образующихся фаз (рис. 2, 3).

Используя значения периодов решетки фазы флюорита, а также данные РФА и электронной микроскопии, определили координаты фигуративных точек фазы F в вершинах конодного треугольника трехфазной области (B + F + C) (табл. 2).

Систему триангулировали по разрезу $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ — CeO_2 . Составы сосуществующих в равновесии фаз на основе пирохлора и F- CeO_2 находятся в плоскости сечения, что подтверждено экспериментально.

Т а б л и ц а 2. Координаты вершин конодного треугольника в системе $ZrO_2—CeO_2—Sm_2O_3$ после обжига образцов при 1500 °С (по данным РФА)

Фаза	Состав фаз, % (мол.)		
	ZrO ₂	CeO ₂	Sm ₂ O ₃
	2	1	97
<C>	8	28	64
<F>	35	3	62

В области с высоким содержанием ZrO_2 образуются твердые растворы на основе тетрагональной модификации ZrO_2 . Узкое поле этих твердых растворов вытянуто вдоль стороны ограничивающей двойной системы $ZrO_2—CeO_2$ (0—18CeO₂). Растворимость La_2O_3 в Т- ZrO_2 невелика и составляет ~0,5% (мол.), что подтверждается данными РФА. Граница области гомогенности твердого раствора на основе Т- ZrO_2 при 1500 °С проходит вблизи двухфазных ($T_{осн} + F_{сл}$) составов: 85ZrO₂—14CeO₂—1Sm₂O₃, 90ZrO₂—7CeO₂—3Sm₂O₃. Следует отметить, что твердые растворы на основе Т-модификации ZrO_2 не закаливаются при используемых режимах охлаждения. На дифрактограммах, полученных при комнатной температуре, присутствуют линии, характерные для М- ZrO_2 . Для ряда составов вдоль изоконцентраты 85% (мол.) ZrO_2 и по разрезу $ZrO_2—(70CeO_2—30Sm_2O_3)$ наблюдали частичную стабилизацию Т-фазы (см. табл. 1). На дифрактограммах проявлялись линии Т-фазы с незначительными следами моноклинной модификации ZrO_2 .

Твердый раствор на основе цирконата самария при 1500 °С состоит в равновесии с фазой типа флюорита. Растворимость оксида церия в $Sm_2Zr_2O_7$ по разрезу $CeO_2—(69ZrO_2—31Sm_2O_3)$ составляет 20% (мол.) CeO_2 . Период a кубической решетки твердых растворов $Sm_2Zr_2O_7$ (Py) изменяется от 1,0547 нм для бинарной фазы до 1,0583 нм для предельного состава твердого раствора, содержащего 55ZrO₂—19CeO₂—26Sm₂O₃ (рис. 2, см. табл. 1).

Границы области гомогенности фазы $Sm_2Zr_2O_7$ в равновесии с F- ZrO_2 при 1500 °С имеют заметную протяженность вдоль стороны $ZrO_2—Sm_2O_3$ концентрационного треугольника.

Аналогично тому, как в двойной системе $ZrO_2—Sm_2O_3$ наблюдали разрыв растворимости фазы F- ZrO_2 в области существования соединения $Sm_2Zr_2O_7$, поле твердых растворов на основе флюорита в тройной системе также претерпевает разрыв в области образования упорядоченной фазы типа пирохлора. Границы области гомогенности F-фазы проходят от соответствующих координат в ограничивающих двойных системах $ZrO_2—CeO_2$ (56—100CeO₂), $ZrO_2—Sm_2O_3$ (65—49 и 27—21Sm₂O₃), $CeO_2—Sm_2O_3$ (60—100CeO₂). Верхняя концентрационная граница области гомогенности фазы типа флюорита вогнута в направлении к вершине ZrO_2 и проходит ниже изоконцентраты 85% (мол.) ZrO_2 . Протяженность F-фазы определяют двухфазные составы, содержащие 85ZrO₂—5,5CeO₂—9,5Sm₂O₃ по лучу $ZrO_2—(30CeO_2—70Sm_2O_3)$ и 86ZrO₂—7CeO₂—7Sm₂O₃

по лучу $ZrO_2-(50CeO_2-50Sm_2O_3)$. Нижняя концентрационная граница области гомогенности на основе F-фазы также прогибается в сторону увеличения содержания ZrO_2 и проходит выше изоконцентраты 21% (мол.) ZrO_2 . Границы области гомогенности F-фазы по лучу $ZrO_2-(50CeO_2-50Sm_2O_3)$ составляют 29—46 и 61—84% (мол.) ZrO_2 . Период a кристаллической решетки кубической фазы типа флюорита изменяется от 0,5392 до 0,5303 нм и от 0,5277 до 0,5153 нм для предельных составов твердых растворов (см. рис. 3, табл. 1).

Предельная растворимость F-фазы по лучу $CeO_2-(69ZrO_2-31La_2O_3)$ составляет 49% (мол.) ZrO_2 . Период a решетки при этом изменяется от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до 0,55292 нм для двухфазного образца состава $49ZrO_2-29CeO_2-22Sm_2O_3$ (см. рис. 2, табл. 1).

Фаза типа флюорита присутствует в двухфазных (B + F), (C + F), (T + F), (Py + F) и трехфазной (C + F + B) областях.

Протяженность F-фазы определяют рентгенограммы образцов следующих составов: $27ZrO_2-36,5CeO_2-36,5Sm_2O_3$, $62ZrO_2-19CeO_2-19Sm_2O_3$, $46ZrO_2-34CeO_2-20Sm_2O_3$, $80ZrO_2-6CeO_2-14Sm_2O_3$, $75ZrO_2-8,5CeO_2-16,5Sm_2O_3$, $45ZrO_2-16,5CeO_2-38,5Sm_2O_3$, $40ZrO_2-18CeO_2-42Sm_2O_3$, $75ZrO_2-17CeO_2-8Sm_2O_3$, $25ZrO_2-52CeO_2-23Sm_2O_3$ — однофазные (F); $49ZrO_2-29CeO_2-22Sm_2O_3$, $57ZrO_2-21,5CeO_2-21,5Sm_2O_3$, $70ZrO_2-9CeO_2-21Sm_2O_3$, $50ZrO_2-15CeO_2-35Sm_2O_3$ — двухфазные (F + Py); $22ZrO_2-39CeO_2-39Sm_2O_3$, $15ZrO_2-59,6CeO_2-25,4Sm_2O_3$, $30ZrO_2-21CeO_2-49Sm_2O_3$ — двухфазные (F + C); $85ZrO_2-5,5CeO_2-9,5Sm_2O_3$ — двухфазный (F + T).

В подсистеме с низким содержанием ZrO_2 обнаружены области гомогенности твердых растворов на основе B- и C-модификаций оксида самария. Область гомогенности твердого раствора на основе B- Sm_2O_3 простирается до 3% (мол.) CeO_2 и 2% (мол.) ZrO_2 в соответствующих двойных системах и проходит вблизи состава $2ZrO_2-1CeO_2-97Sm_2O_3$ на разрезе $Sm_2O_3-(60ZrO_2-40CeO_2)$. Границы двухфазной области B + F подтверждены данными РФА образцов составов $21ZrO_2-1CeO_2-78Sm_2O_3$, $21ZrO_2-2CeO_2-77Sm_2O_3$, расположенных вдоль изоконцентраты 21% (мол.) ZrO_2 .

Граница области гомогенности C-модификации Sm_2O_3 выгнута в направлении к вершине ZrO_2 и проходит от соответствующих координат в ограничивающей двойной системе $CeO_2-Sm_2O_3$ (30—60 CeO_2). Протяженность C-фазы определяют двухфазные составы образцов, содержащие $16ZrO_2-42CeO_2-42Sm_2O_3$ по лучу $ZrO_2-(50CeO_2-50Sm_2O_3)$ и $15ZrO_2-25,5CeO_2-59,5Sm_2O_3$ по лучу $ZrO_2-(30CeO_2-70Sm_2O_3)$.

В области системы с высоким содержанием Sm_2O_3 обнаружена одна трехфазная область (C + F + B), образование которой обусловлено термодинамической стабильностью моноклинной B-фазы.

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе $ZrO_2-CeO_2-Sm_2O_3$ при 1500 °С. Для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов.

Изотермическое сечение системы $ZrO_2-CeO_2-Sm_2O_3$ при 1500 °С пересекает одну трехфазную (C + F + B) и пять двухфазных (F + C, B + C, Py + F, F + T, B + F) областей.

Результаты исследований могут быть использованы для оптимизации выбора добавок при разработке нового класса композиционных материалов с повышенными физико-механическими характеристиками.

Авторы выражают признательность Украинскому Государственному Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку настоящей работы (грант “ДФФД-РФФИ-2009” № Ф28.3/030 по договору Ф28/252-2009; I-7-09).

1. *Sato K., Yugami H., Hashida T.* Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics // J. of Mater. Science. — 2004. — **39**. — P. 5765—5770.
2. *Mori Toshiyuki, Drennan John, Lee Jong-Heun et al.* Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO₂-based systems // Solid State Ionics. — 2002. — **154—155**. — P. 461—466.
3. *Chong Wang, Matsvei Zinkevich and Fritz Aldinger.* Experimental investigation and thermodynamic modeling of the ZrO₂—SmO_{1.5} system // J. Amer. Ceram. Soc. — 2007. — **90**, No. 7. — P. 2210—2219.
4. *Chung Dong Yong, Lee Eil Hee.* Microwave-induced combustion synthesis of Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} powder and its characterization // J. Alloys and Comp. — 2004. — **374**, No. 1—2. — P. 69—73.
5. *Dudek Magdalena, Bogusz Wladislaw, Zych Lukasz, Trybalska Barbara.* Electrical and mechanical properties of CeO₂-based electrolytes in the CeO₂—Sm₂O₃—M₂O₃ (M — La, Y) system // Solid State Ionics. — 2008. — **179**. — P. 164—167.
6. *Li Ji-Guang, Ikegama Takayasi, Mori Toshiyuki, and Wada Toshiaki.* Reactive Ce_{0.8}RE_{0.2}O_{1.9} (RE = La, Nd, Sm, Gd, Dy, Y, Ho, Er, and Yb) powders via carbonate coprecipitation. 1. Synthesis and characterization // Chem. Mater. — 2001. — **13**. — P. 2913—2920.
7. *Pebng Ranran, Xia Changrong, Peng Dingkun, Meng Guangyao.* Effect of powder preparation on (CeO₂)_{0.8}(Sm₂O₃)_{0.1} thin film properties by screen-printing // Mater. Lett. — 2004. — **58**. — P. 604—608.
8. *Mandal Balaji P., Grover V., Tyagi A. K.* Phase relations, lattice thermal expansion in Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2} and Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} systems and stabilization of cubic RE₂O₃ (RE: Eu, Sm) // Mater. Science and Engineering. — 2006. — **A430**. — P. 120—124.
9. *Clarke David R.* Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings // Surface and Coat. Techn. — 2003. — **163—164**. — P. 67—74.
10. *Omar Shobit, Wachsmann Eric D., Nino Juan C.* Higher conductivity Sm³⁺ and Nd³⁺ co-doped ceria-based electrolyte materials // Solid State Ionics. — 2008. — **178**. — P. 1890—1897.
11. *Burghartz M., Matzke Hj., Léger C. et al.* Inert matrices for the transmutation of actinides: fabrication, thermal properties and radiation stability of ceramic materials // J. Alloys and Comp. — 1998. — **271—273**. — P. 544—548.
12. *Lee Y. W., Kim H. S., Kim S. H. et al.* Preparation of simulated inert matrix fuel with different powders by dry milling method // J. Nucl. Mater. — 1999. — **274**. — P. 7—14.
13. *Yamamura Hiroshi, Takeda Saori, Kakinuma Katsuyoshi.* Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in Sm-doped CeO₂ // Solid State Ionics. — 2007. — **178**, No. 13—14. — P. 889—893.
14. *Wang Feng-Yun, Jung Guo-Bin, Su Ay et al.* Fabrication of highly porous samaria-doped ceria by acid leaching magnesia-samaria-doped ceria ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. — 2007. — **90**, No. 10. — P. 3357—3359.
15. *Rouanet A.* Contribution a l'étude des systemes zirconia—oxydes des lanthanides au voisinage de la fusion: Memoire de these // Rev. Internat. Hautes Temp. et Refract. — 1971. — **8**. — P. 161—180.
16. *Perez M., Jorba Y.* Contribution a l'étude des systems zircone—oxides de terres rares // Annual. Chem. — 1962. — **7**, No. 7—8. — P. 479—511.
17. *Rouanet A., Foex M.* Study at high temperature of systems formed by zirconia with samarium and gadolinium sesquioxides // C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C. — 1968. — **267**, No. 15. — P. 873—876.
18. *Гавриш А. М., Алексеенко Л. С., Тарасова Л. А., Орехова Г. П.* Структура и некоторые свойства твердых растворов в системах ZrO₂—R₂O₃ (R = Sm, Dy) // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1981. — **17**. — С. 1541—1544.

19. Зоз Е. И., Фомичев Е. Н., Калашиник А. А., Елисеєва Г. Г. О структуре и свойствах цирконатов и гафнатов РЗЭ // Журн. неорган. химии. — 1982. — **27**, № 1. — С. 95—99.
20. Andrievskaya E. R., Lopato L. M. Influence of composition on the T → M transformation in the systems ZrO₂—Ln₂O₃ (Ln = La, Nd, Sm, Eu) // J. Mater. Sci. — 1995. — **36**, No. 10. — P. 2591—2596.
21. Katamura J., Seki T., Sakuma T. The cubic-tetragonal phase equilibria in the ZrO₂—R₂O₃ (R = Nd, Sm, Gd, Y) // J. Phase Equilibria. — 1995. — **16**, No. 4. — P. 315—319.
22. Tabira Y., Withers R. L. Structure and crystal chemistry as a function of composition across the wide range nonstoichiometric (1 - ε)ZrO₂—εSmO_{1.5} (0,38 < ε < 0,55), oxide pyrochlore system // J. of Solid State Chem. — 1999. — **148**. — P. 205—214.
23. Wang Ch. Experimental and computational phase studies of the ZrO₂-based systems for thermal barrier coatings // Ph. D. Thesis, University of Stuttgart, 2006.
24. Стегний А. И., Шевченко А. В., Лопато Л. М. и др. Термический анализ оксидов с использованием солнечного нагрева // Докл. АН УССР. Сер. А. — 1979. — № 6. — С. 484—489.
25. Lefevre J. Some structural modifications of fluorite-type phase in the systems based on ZrO₂ or HfO₂ // Annual. Chem. — 1963. — **8**, No. 1—2. — P. 254—256.
26. Klee W. E., Weitz G. Infrared spectra of ordered and disordered pyrochlore-type compounds in the series Re₂Ti₂O₇, Re₂Zr₂O₇ and Re₂Hf₂O₇ // J. Inorg. and Nucl. Chem. — 1969. — **31**, No. 8. — P. 2367—2372.
27. Michel D., Rouaux Y., Perez M., Jorba Y. Ceramic eutectics in the system ZrO₂—Ln₂O₃ (Ln — lanthanide): Unidirectional solidification, microstructural and crystallographic characterization // J. Mater. Sci. — 1980. — **15**. — P. 61—66.
28. Kazuo Sh., Masahiro M., Koji K., Osamu S. Oxygen-ion conduction in the Sm₂Zr₂O₇ pyrochlore phase // J. Amer. Ceram. Soc. — 1979. — **62**. — P. 538—539.
29. Barry E. S., William B. White characterization of anion disorder in zirconate A₂B₂O₇ compounds by raman spectroscopy // Ibid. — 1979. — **62**. — P. 468—469.
30. Глушкова В. Б., Сазонова Л. В. Влияние добавок редкоземельных окислов на полиморфизм двуокиси циркония // Химия высокотемпературных материалов. — Л.: Наука, 1967. — С. 83—90.
31. Портной К. И., Тимофеева Н. И., Салибеков С. Е. Синтез и исследование сложных оксидов и циркония // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. — 1972. — **8**, № 2. — С. 406—408.
32. Faucher M., Caro P. Ordre et desordre dans certains composés du type pyrochlore // J. Solid State Chem. — 1975. — **12**, No. 1—2. — P. 1—11.
33. Bevan D. J. M., Sammerville E. // Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths. — 1979. — **3**.
34. Brauer G., Gradiner H. Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. I. // Z. Anorg. Allg. Chem. — 1954. — **276**, No. 5—6. — P. 209—226.
35. Андриєвська Е. Р., Корниєнко О. А., Самелюк А. В. и др. Взаємодія оксиду цирконія з оксидом самарія при температурі 1500 °С // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. — К.: Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2008. — Вып. 17. — С. 16—24.
36. Андриєвська Е. Р., Корниєнко О. А., Городов В. С. и др. Фазові співвідношення в системі CeO₂—Sm₂O₃ при температурі 1500 °С // Там же. — С. 25—29.
37. Longo V., Roitti S. Solid state phase relations in the system CeO₂—ZrO₂ // Ceram. Internat. — 1971. — **1**, No. 1. — P. 4—10.
38. Tani E., Yoshimura M., Somiya S. Revised phase diagram of the system ZrO₂—CeO₂ below 1400 °C // J. Amer. Ceram. Soc. — 1983. — **66**, No. 7. — P. 506—510.
39. Duran P., Gonzales M., Moure C. et al. A new tentative phase equilibrium diagram for the ZrO₂—CeO₂ system in air // J. Mater. Sci. — 1990. — **25**. — P. 5001—5006.
40. Андриєвська Е. Р., Редько В. П., Лопато Л. М. Взаємодія оксиду церія з оксидами гафнія, цирконія і іттрія при 1500 °С // Порошкова металургія. — 2001. — № 7/8. — С. 109—118.
41. Panova T. I., Glushkova V. B., Nefedova M. Yu. Investigation into the phase formation in the ZrO₂—CeO₂ system // Glass Phys. and Chem. — 2005. — **31**, No. 2. — P. 240—245.