

Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С

Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, В. С. Городов,
К. А. Черкасова, В. О. Згуровец

Впервые исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Образцы различных составов были приготовлены из растворов азотнокислых солей выпариванием, сушкой и термообработкой при температурах 1100 и 1500 °С. С помощью рентгенофазового анализа установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов. Определены границы растворимости и концентрационные зависимости периодов кристаллических решеток образующихся фаз.

Диаграммы состояния систем на основе CeO_2 с оксидами РЗЭ представляют значительный научный и практический интерес для разработки материалов твердых электролитов для топливных ячеек, кислородных газовых датчиков, огнеупорной футеровки печей и защитных покрытий на сплавы [1—11]. Оксид церия рассматривают как материал, способный заменить оксид плутония [1, 9]. Одним из возможных решений утилизации избытка плутония является его сжигание в современных энергетических установках. Однако в использованном топливе, выгруженном из реакторов, также присутствуют некоторые радиоактивные остатки актинидов и долгоживущих продуктов деления, которые желательно уничтожить, преобразовав радиоактивные ядра в стабильные. Предполагается использовать концепцию утилизации плутония и других ядерных материалов при помощи инертных топливных матриц [1]. Инертная матрица состоит из следующих компонентов: материала инертной матрицы, расщепляющихся материалов, выгорающего поглотителя, ядерного топливного сырья для поддержания баланса нейтронов. Материал для инертной матрицы должен отвечать следующим критериям: повышенная экономия нейтронов, необходимые теплофизические свойства (высокая теплопроводность, низкий коэффициент теплового расширения и др.), отсутствие фазовых превращений и стабильность к разложению при высоких температурах, совместимость с плакирующим материалом, радиационная стабильность, хорошие механические свойства, незначительная вытравливаемость. Однофазный состав материала имеет преимущество, однако иногда композиты, подобные керметам, также обладают оптимальными свойствами. Изучение ряда материалов в этом направлении проведено в работах [1, 8]. Исследования по поиску инертной матрицы продолжаются. Чтобы найти новейшую формулу матрицы, необходимо построить диаграмму состояния системы в области субсолидуса, в которой можно ожидать проявление наилучших свойств матрицы. В системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ обнаружен ряд важных особенностей, что делает эту систему наиболее

© Е. Р. Андриевская, О. А. Корниенко, В. С. Городов, К. А. Черкасова,
В. О. Згуровец, 2008

приемлемой для этих целей. Кроме того, легированный диоксид церия является перспективным материалом для применения в качестве твердого электролита в кислородных газовых датчиках и твердооксидных топливных ячейках. Его также можно использовать для управления соотношением топливо—воздух в автомобильных выхлопах. Оксид церия обладает более высокой ионной проводимостью в сочетании с низкой энергией активации по сравнению с легированным диоксидом циркония. Это обеспечивает функционирование устройств при температурах ниже 800 °С, что, в свою очередь, дает возможность более гибкого дизайна в подборе материалов для электродов и соединяющих элементов.

Некоторые оксиды щелочных и редкоземельных элементов образуют широкие области твердых растворов с оксидом церия. Известны работы о фазовых взаимодействиях CeO_2 с оксидами РЗЭ в условиях продолжительных отжигов и в результате закалки. Однако сообщений о фазовых равновесиях в системах с оксидом церия при медленном охлаждении немного. Установлено, что оксиды легких РЗЭ образуют с CeO_2 твердые растворы кубической симметрии, тогда как оксиды тяжелых РЗЭ полностью нерастворимы в решетке CeO_2 даже в случае близких значений их ионных радиусов с ионным радиусом Ce^{4+} . Алеовалентное замещение ионов церия на трехвалентный ион РЗЭ ведет к возникновению кислородных вакансий и к увеличению ионной проводимости. Среди таких твердых растворов с алеовалентным замещением наиболее высокую проводимость проявляет $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ [7]. В системе CeO_2 — Sm_2O_3 никаких упорядоченных фаз типа пирохлора не наблюдали [1, 12, 13]. Показано, что в системе при 1400 °С образуются твердые растворы с кубической структурой типа флюорита (F- CeO_2) и Tl_2O_3 (C- Sm_2O_3) и на основе моноклинной модификации оксидов редкоземельных элементов (B- Sm_2O_3). Согласно данным работы [13], твердые растворы типа флюорита простираются от чистого CeO_2 до 50% (мол.) Sm_2O_3 . Переход от одного типа твердых растворов к другому происходит непрерывно, при этом наблюдается плавное изменение периода кристаллической решетки. Наличие твердых растворов типа F- CeO_2 и C- Sm_2O_3 подтверждено в работах [1, 12], обнаружен разрыв растворимости между этими фазами и фазами со структурой типа C- Sm_2O_3 и B- Sm_2O_3 .

Сведения о фазовых равновесиях в системе CeO_2 — Sm_2O_3 противоречивы, в некоторых случаях нарушается правило фаз Гиббса. Поэтому изучение фазовых равновесий в двойной системе CeO_2 — Sm_2O_3 является актуальным и требует дополнительных исследований.

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксида церия с оксидом самария во всем интервале концентраций при температуре 1500 °С.

В качестве исходных веществ использовали азотнокислые соли циркония $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и церия $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 выпариванием с последующим 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 H23U5T (фехраль) при 1100 °С (836 ч) и в

печи с нагревателями из дисилицида молибдена (MoSi_2) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла $3,5\text{ град/мин}$. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского анализа.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Скорость сканирования составляла $1\text{—}4\text{ град/мин}$ в диапазоне углов $2\theta = 15\text{—}80^\circ$. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTEC, с погрешностью не ниже $0,0004\text{ нм}$ для кубической фазы. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Исследования твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Sm_2O_3 (моноклинная модификация оксидов редкоземельных элементов, B) при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ показали, что в системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ 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) (рис. 1).

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F- CeO_2 , C- и B- Sm_2O_3 определены составами, содержащими $25\text{—}30$, $65\text{—}70$ и $97\text{—}98\%$ (мол.) Sm_2O_3 при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (таблица). Изменение периодов кристаллической решетки твердых растворов F- CeO_2 и C- Sm_2O_3 в зависимости от концентрации Sm_2O_3 представлено на рис. 2. Из этих данных следует, что растворимость Sm_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет 25% (мол.) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (150 ч). Период кристаллической решетки a возрастает от $0,5409\text{ нм}$ для чистого CeO_2 до $0,5446\text{ нм}$ для образца, содержащего 30% (мол.) Sm_2O_3 . Растворимость CeO_2 в B-модификации оксида самария составляет 3% (мол.) CeO_2 ($1500\text{ }^\circ\text{C}$). Периоды кристаллической решетки B-фазы изменяются от $a = 1,3925$, $b = 0,3632$, $c = 0,8680\text{ нм}$, $\gamma = 90,42$ для чистого Sm_2O_3 до $a = 1,3018$, $b = 0,3578$, $c = 0,9437\text{ нм}$, $\gamma = 88,5$ для предельного состава твердого раствора. С увеличением содержания оксида церия (самария) на дифрактограммах наблюдается появление линий C-модификации Sm_2O_3 . Периоды кристаллической решетки C-фазы изменяются от $a = 1,0904\text{ нм}$ для образца, содержащего 60% (мол.) CeO_2 и 40% (мол.) Sm_2O_3 , до $a = 1,0912\text{ нм}$ для твердого раствора, содержащего 30% (мол.) CeO_2 и 70% (мол.) Sm_2O_3 .

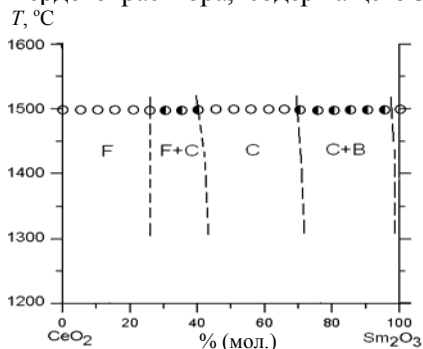


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ при $1500\text{ }^\circ\text{C}$:
○ — однофазные; ● — двухфазные образцы.

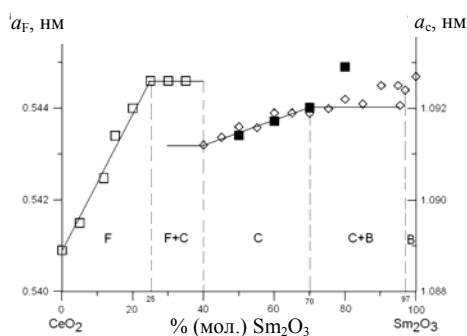


Рис. 2. Концентрационные зависимости периодов решетки твердых растворов на основе F- CeO_2 (□) и C- Sm_2O_3 (◇ — по данным настоящего исследования; ■ — по данным работы [1]) в системе $\text{CeO}_2\text{—Sm}_2\text{O}_3$ после обжига образцов при $1500\text{ }^\circ\text{C}$.

Фазовый состав и периоды кристаллических решеток фаз после обжига образцов системы CeO₂—Sm₂O₃ при 1500 °С 150 ч (по данным РФА)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав*	Периоды кристаллических решеток фаз, нм ($a \pm 0,0002$)					
CeO ₂	Sm ₂ O ₃		<F>	<C>				
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
0	100		—	—	1,3925	0,3632	0,8680	90,4
1	99		—	—	1,3637	0,3615	0,8928	91,7
2	98		—	—	1,3655	0,3631	0,8922	91,9
3	97	 _{осн.} + <C>	—	1,0944	1,3018	0,3578	0,9437	88,5
4	96	 + <C>	—	1,0918	1,3932	0,3600	0,9157	91,6
5	95	 + <C>↑	—	1,0878	1,5144	0,3639	0,8095	96,9
10	90	↓ + <C>	—	1,0929	1,4629	0,3606	0,9128	87,0
15	85	↓ + <C>↑	—	1,0921	1,5763	0,3607	0,9090	94,5
20	80	↓ + <C>	—	1,0922	1,6996	0,3705	0,8518	99,1
25	75	↓ + <C> _{осн.}	—	1,0930	—	—	—	—
30	70	 _{сл.} ↓↓ + <C> _{осн.}	—	1,0912	—	—	—	—
35	65	<C>	—	1,0919	—	—	—	—
40	60	<C>	—	1,0919	—	—	—	—
45	55	<C>	—	1,0911	—	—	—	—
50	50	<C>	—	1,0916	—	—	—	—
55	45	<C>	—	1,0920	—	—	—	—
60	40	<C> + <F>	0,5449	1,0904	—	—	—	—
65	35	<C> + <F>	0,5446	—	—	—	—	—
70	30	<C> _{сл.} + <F> _{осн.}	0,5446	—	—	—	—	—
75	25	<F>	0,5446	—	—	—	—	—
80	20	<F>	0,5440	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0,5434	—	—	—	—	—
90	10	<F>	0,5431	—	—	—	—	—
95	5	<F>	0,5415	—	—	—	—	—
100	0	<F>	0,5409	—	—	—	—	—

* Обозначения фаз: , <C> и <F> — твердые растворы на основе соответственно моноклинной модификации Sm₂O₃, кубической модификации оксидов редкоземельных элементов и кубической модификации со структурой типа флюорита CeO₂; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑, ↓ — содержание фазы соответственно увеличивается и уменьшается.

Экспериментальные результаты согласуются с данными работы [1].

Таким образом, изучены фазовые равновесия в системе CeO₂—Sm₂O₃ при 1500 °С. Для исследованной системы характерно образование

ограниченных твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов.

1. *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 RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) // *Mater. Science and Engineering*. — 2006. — **A430**. — P. 120—124.
2. *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.
3. *Mori Toshiyuki, Drennan John, Lee Jong-Heun et al.* Oxide ionic conductivity and microstructures of Sm- or La-doped CeO_2 -based systems // *Solid State Ionics*. — 2002. — **154—155**. — P. 461—466.
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 Compounds*. — 2004. — **374**, No. 1—2. — P. 69—73.
5. *Dudek Magdalena, Bogusz Wladislaw, Zych Łukasz, Trybalska Barbara.* Electrical and mechanical properties of CeO_2 -based electrolytes in the $CeO_2—Sm_2O_3—M_2O_3$ (M — La, Y) system // *Solid State Ionics*. — 2008. — **179**. — P. 164—167.
6. *Clarke David R.* Materials selection guidelines for low thermal conductivity thermal barrier coatings // *Surface and Coat. Techn.* — 2003. — **163—164**. — P. 67—74.
7. *Omar Shobit, Wachsmann Eric D., Nino Juan C.* Higher conductivity Sm^{3+} and Nd^{3+} co-doped ceria-based electrolyte materials // *Solid State Ionics*. — 2008. — **178**. — P. 1890—1897.
8. *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 Compounds*. — 1998. — **271—273**. — P. 544—548.
9. *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.
10. *Yamamura Hiroshi, Takeda Saori, Kakinuma Katsuyoshi.* Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in Sm-doped CeO_2 // *Solid State Ionics*. — 2007. — **178**, No. 13—14. — P. 889—893.
11. *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.
12. *Bevan D. J. M., Sammerville E.* // *Handbook on the Physics and Chemistry on Rare Earths*. — 1979. — Vol. **3**.
13. *Brauer G., Gradiner H.* // *Z. Anorg. Allg. Chem.* — 1954. — **276**, No. 5—6. — P. 209.