

2) способ компактной записи множества известных словесных описаний ПДП;

3) правило сокращения одноименных полных комплектов ГК при сборе их полного множества.

**Список литературы:** 1. *Ивахненко И.А.* О накоплении глагольных конкретизаций для проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2008. – № 39. – С. 22 – 28. 2. *Ивахненко И.А.* Об алгоритме проектирования технических устройств / *И.А. Ивахненко, Т.Н. Ивахненко* // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ». – 2006. – № 30. – С. 33 – 42.

*Поступила в редколлегию 26.05.09*

УДК 621.762

**О.А. КОРНИЕНКО**, ИПМ НАНУ им. И.Н. Францевича, г. Киев

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ПРИ 1500 °С**

Впервые изучены фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2$  -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Новых фаз в системе обнаружено не было. В системе существуют области твердых растворов на основе моноклинной (B), кубических (C и F) модификаций оксидов редкоземельных элементов.

First there have been studied phase equilibria in the system  $\text{CeO}_2$  -  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  at 1500 °С in the full range of concentrations. No new phases were found. The fields of solid solutions based on monoclinic (B), cubic (C and F) modifications of rare-earth oxides were revealed in the system.

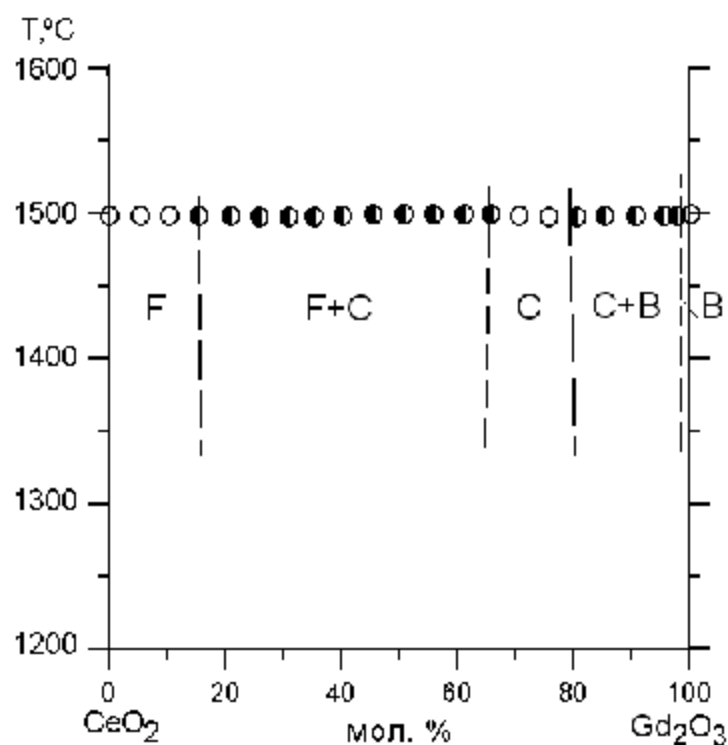
Системы с оксидами церия и лантаноидов являются перспективными в качестве альтернативных материалов для создания теплозащитных покрытий и топливных ячеек, работающих при умеренных температурах (600 – 800 °С), что дает возможность увеличить срок службы изделий и тем самым снизить расход дорогостоящего материала для их изготовления [1 – 15].

Некоторые оксиды редкоземельных элементов образуют широкие области твердых растворов с оксидом церия. Известны работы о фазовых взаимодействиях  $\text{CeO}_2$  с оксидами РЗЭ в условиях продолжительных отжигов и в результате закалки. Однако сообщений о фазовых равновесиях в системах с оксидом церия при медленном охлаждении недостаточно. Установлено, что оксиды легких РЗЭ образуют с  $\text{CeO}_2$  твердые растворы кубической симметрии, тогда как оксиды тяжелых РЗЭ полностью нерастворимы в решетке  $\text{CeO}_2$  даже в случае близких значений их

ионных радиусов с ионным радиусом  $\text{Ce}^{4+}$ . Алевалентное замещение ионов церия на трехвалентный ион РЗЭ ведет к возникновению кислородных вакансий и к увеличению ионной проводимости [16 – 19].

Цель настоящей работы изучение взаимодействия и физико-химических свойств, образующихся фаз в двойной системе  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  при температуре 1500 °С. В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  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 Н23У5Т (фехраль) при 1100 °С (836 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ( $\text{MoSi}_2$ ) при 1500 °С (150 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 град/мин. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского и микроструктурного анализов.

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



Изучение твердофазного взаимодействия  $\text{CeO}_2$  (тип флюорита, обозначен как F) и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (моноклинная модификация оксидов редкоземельных элементов, B) при температуре

Рисунок – Фазовые равновесия системе  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С

1500 °С показало, что в системе  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  образуются три типа твердых растворов: кубической структуры на основе флю-орита  $\text{F-CeO}_2$  и  $\text{C-Gd}_2\text{O}_3$ , а также моноклинной модификации  $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$ , которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B) (рисунок).

Границы областей го-могенности твердых растворов на основе  $\text{F-CeO}_2$ ,  $\text{C-Gd}_2\text{O}_3$  и  $\text{B-Gd}_2\text{O}_3$  определяются составами, которые содержат 0 – 15, 65 – 85 и 98 – 100 мол. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С (таблица).

Таблица

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы  $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$  при 1500 °С 150 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ( $a \pm 0,0002$ )					
$\text{CeO}_2$	$\text{Gd}_2\text{O}_3$		$\langle \text{F} \rangle$	$\langle \text{C} \rangle$	$\langle \text{B} \rangle$			
					$a$	$a$	$a$	$b$
1	2	3	4	5	6	7		
0	100	$\langle \text{B} \rangle$	-	-	1.4061	0.3566	0.8760	100.1
1	99	$\langle \text{B} \rangle_{\text{осн.}}$	-	-	1.6026	0.3568	0.8825	96.0
2	98	$\langle \text{B} \rangle_{\text{осн.}} + \langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}}$	-	-	1.4380	0.3572	0.8783	86.9
3	97	$\langle \text{B} \rangle + \langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}} \uparrow$	-	1.0807	1.4276	0.3472	1.0628	87.7
4	96	$\langle \text{B} \rangle + \langle \text{C} \rangle \uparrow$	-	1.0804	1.4211	0.3472	1.0755	91.3
5	95	$\langle \text{B} \rangle \downarrow + \langle \text{C} \rangle \uparrow$	-	-	1.4212	0.3466	1.0742	87.2.
10	90	$\langle \text{B} \rangle \downarrow + \langle \text{C} \rangle \uparrow$	-	1.0804	1.3905	0.3392	0.9566	83.8
15	85	$\langle \text{B} \rangle \downarrow + \langle \text{C} \rangle_{\text{осн.}}$	-	1.0783	-	-	-	-
20	80	$\langle \text{C} \rangle_{\text{осн.}}$	-	1.0813	-	-	-	-
25	75	$\langle \text{C} \rangle$	-	1.0785	-	-	-	-
30	70	$\langle \text{C} \rangle$	-	1.0805	-	-	-	-
35	65	$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{F} \rangle$	0.5403	1.0804	-	-	-	-
40	60	$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{F} \rangle$	0.5402	1.0804	-	-	-	-
45	55	$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{F} \rangle$	0.5406	1.0811	-	-	-	-
50	50	$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{F} \rangle$	0.5403	1.0805	-	-	-	-
55	45	$\langle \text{C} \rangle + \langle \text{F} \rangle$	0.5409	1.0812	-	-	-	-
60	40	$\langle \text{C} \rangle \downarrow + \langle \text{F} \rangle$	0.5420	1.0831	-	-	-	-
65	35	$\langle \text{C} \rangle \downarrow + \langle \text{F} \rangle_{\text{осн.}}$	0.5416	-	-	-	-	-
70	30	$\langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}} \downarrow + \langle \text{F} \rangle_{\text{осн.}}$	0.5420	-	-	-	-	-
75	25	$\langle \text{F} \rangle_{\text{осн.}} + \langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}} \downarrow \downarrow$	0.5414	-	-	-	-	-
80	20	$\langle \text{F} \rangle_{\text{осн.}} + \langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}} \downarrow \downarrow$	0.5420	-	-	-	-	-
85	15	$\langle \text{F} \rangle + \langle \text{C} \rangle_{\text{сл.}} \text{ незн.}$	0.5420	-	-	-	-	-
90	10	$\langle \text{F} \rangle$	0.5423	-	-	-	-	-
95	5	$\langle \text{F} \rangle$	0.5410	-	-	-	-	-

100	0	<F>	0.5409	-	-	-	-	-
-----	---	-----	--------	---	---	---	---	---

Из выше указанных данных вытекает, что растворимость  $Gd_2O_3$  в F-модификации  $CeO_2$  составляет 15 мол. % при 1500 °С.

Параметр элементарной ячейки увеличивается от  $a = 0.5409$  нм для чистого  $CeO_2$  до  $a = 0.5420$  нм для образца, который содержит 15 мол. %  $Gd_2O_3$ .

Растворимость  $CeO_2$  в моноклинной В-модификации оксида гадолиния составляет 2 мол. %  $CeO_2$  (1500 °С).

Параметры элементарной ячейки В-фазы меняются от  $a = 1.4061$ ,  $b = 0.3566$ ,  $c = 0.8760$  нм,  $\gamma = 100.1$  для чистого  $Gd_2O_3$  до  $a = 1.4380$ ,  $b = 0.3572$ ,  $c = 0.8783$  нм,  $\gamma = 86.9$  для граничного состава твердого раствора.

С увеличением содержания оксида церия на дифрактограммах наблюдалось наличие пиков характерных для С-модификации  $Gd_2O_3$ .

Параметры элементарной ячейки С-фазы уменьшаются от  $a = 1.0783$  нм для образца состава 15 мол. %  $CeO_2$  – 85 мол. %  $Gd_2O_3$  до  $a = 1.0804$  нм для твердого раствора, содержащего 35 мол. %  $CeO_2$ - 65 мол. %  $Gd_2O_3$ .

Обозначения фаз: <В> – твердые растворы на основе моноклинной модификации  $Gd_2O_3$ ; <С> – твердые растворы на основе кубической модификации оксидов редкоземельных элементов  $Gd_2O_3$ ; <F> – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита  $CeO_2$ .

Другие условные обозначения: осн. – фаза, которая составляет основу, сл. – следы фазы, ↑ – количество фазы увеличивается, ↓ – количество фазы уменьшается.

### **Выводы:**

Изучены фазовые равновесия в системе  $CeO_2 - Gd_2O_3$  во всем концентрационном интервале при 1500 °С.

Для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов на основе различных кристаллических модификаций исходных компонентов.

Полученные данные могут быть использованы для выбора оптимальных составов и разработки твердого электролита в кислородных газовых датчиках и топливных ячейках, функционирующих при умеренных температурах.

**Список литературы:** 1. Hiroshi YAMAMURA. Crystal Phase and Electrical Conductivity in the Pyrochlore-Type Composition Systems,  $Ln_2Ce_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$  and  $Yb$ ) / [Hiroshi YAMAMURA, Hanako NISHINO, Katsuyoshi KAKINUMA, Katsuhiko NOMURA] // Journal of the Ce-

ramic Society of Japan. – 2003. – № 111 [12]. – P. 902 – 906. **2.** *Hiroshi YAMAMURA*. Ac Conductivity for  $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  with Pyrochlore-Type Composition / [*Hiroshi YAMAMURA, Hanako NISHINO, Katsuyoshi KAKINUMA, Katsuhiro NOMURA*] // Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2003. – № 111 [12]. – P. 902 – 906. **3.** *Soichiro Sameshima*. Thermal Expansion of Rare-Earth-Doped Ceria Ceramics / *Soichiro Sameshima, Manabu Kawaminami, Yoshihiro Hirata* // Journal of the Ceramic Society of Japan – 2002. – 110 [7]. – P. 597 – 600. **4.** *Francisco Wendell Bezerra Lopes*. Determination of  $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$  pyrochlore phases from monazite-allanite ores / [*Francisco Wendell Bezerra Lopes, Carlson Pereira de Souza, Antonio Marcilio Viera de Moraes and oth.*] // Hydrometallurgy. – 2009. – № 97. – P. 167 – 172. **5.** *Riess I.* Characterization of solid oxide fuel cells based on solid electrolytes or mixed ionic electronic conductors / *I. Riess, M. Gödickemeier, L. J. Gauckler* // Solid State Ionics. – September 1996. – V. 90, Iss. 1 – 4. – P. 91 – 10. **6.** *Mogens Mogensen*. *Tompsett* Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria / *Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, A. Geoff* // Solid State Ionics. – April 2000. – V. 129, Iss. 1 – 4. – P. 63 – 94. **7.** *Ranløv J.* Comment on “The characterization of doped  $\text{CeO}_2$  electrodes in solid oxide fuel cells” by B.G. Pound / *J. Ranløv, F.W. Poulsen, M. Mogensen* // Solid State Ionics. – June 1993. – V. 61, Iss. 4. – P. 277 – 279. **8.** *Van herle J.* Low temperature fabrication of (Y, Gd, Sm)-doped ceria electrolyte / [*J. Van herle, T. Horita, T. Kawada and oth.*] // Solid State Ionics. – July 1996. – V. 86 – 88, Part 2. – P. 1255 – 1258. **9.** *Yashiro K.* Mass transport properties of  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  at the surface and in the bulk / [*K. Yashiro, S. Onuma, A. Kaimai and oth.*] // Solid State Ionics. – December 2002. – V. 152 – 153. – P. 469 – 47. **10.** *Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Decès-Petit*. Solid oxide fuel cells with bi-layered electrolyte structure / [*Xinge Zhang, Mark Robertson, Cyrille Decès-Petit and oth.*] // Journal of Power Sources. – 2008. – № 175. – P. 800 – 805. **11.** *Dudek Magdalena*. Ceramic oxide electrolytes based on  $\text{CeO}_2$ -Preparation, properties and possibility of application to electrochemical devices / *Magdalena Dudek* // Journal of the European Ceramic Society. – 2008. – № 28. P. 965 – 970. **12.** *Steele B.C.H.* Appraisal of  $\text{Ce}_{1-y}\text{Gd}_y\text{O}_{2-y/2}$  electrolytes for IT-SOFC operation at  $500^\circ\text{C}$  / *B.C.H. Steele* // Solid State Ionics. – 1992. – № 52. – P. 173 – 182. **13.** *Godikemeiker M.* Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / *M. Godikemeiker, K. Sasaki, L.J. Gauckler* // Journal Electrochem. Soc. – 1997. № 144. P. 1635 – 1646. **14.** *Jadhav L.D.* Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique / [*L.D. Jadhav, M.G. Chourashiya, R.M. Subhedra and oth.*] // Journal of Alloy and Compounds. – 2009. – № 490. – P. 3893 – 386. **15.** *Yi Liu* Dielectric and electrical properties of gadolinia doped ceria / *Yi Liu* // Journal of Alloy and Compounds. – 2008. – № 479. – P. 769 – 771. **16.** *Stelzer N.* Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. %  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ -Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements / *N. Stelzer, J. Nölting, I. Riess* // Journal of Solid State Chemistry. – July 1995. – V. 117, Iss. 2. – P. 392 – 397. **17.** *Grover V.* Phase relations, lattice thermal expansion in  $\text{CeO}_2$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$  system, and stabilization of cubic gadolinia / *V. Grover, A.K. Tyagi* // Materials Research Bulletin. – 2004. – Vol. 39. – P. 859 – 866. **18.** *Mandal Balaji P.* Phase relations, lattice thermal expansion in  $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$  and  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$  systems and stabilization of cubic  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (RE: Eu, Sm) / *Balaji P. Mandal, V. Grover, A.K. Tyagi* // Materials Science and Engineering. – 2006. – A 430. – P. 120 – 124. **19.** *Tianshu Zhang*. Ionic conductivity in the  $\text{CeO}_2$ – $\text{Gd}_2\text{O}_3$  system ( $0.05 \leq \text{Gd}/\text{Ce} \leq 0.4$ ) prepared by oxalate coprecipitation / [*Zhang Tianshu, Peter Hing, Haitao Huang, J. Kilner*] // Solid State Ionics. – 2002. – Vol. 148. – P. 567 – 573.

Поступила в редколлегию 27.05.09.