

Керамічні маси для виготовлення клинкерної тротуарної плитки / О.С. МИХАЙЛЮТА, В.В. КОЛЕДА, Є.В. АЛЕКСЄВ, В.В. СЕМ'ЯНИСТА // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 86 – 94. – Бібліогр.: 11 назв.

Установлена возможность получения клинкерной керамики по энерго- и ресурсосберегающей технологии. С использованием гранитной пыли и глинистого сырья разработаны керамические массы, которые предназначены для формовки высокопрочных керамических изделий методом полусухого прессования. Полученная после обжига при 1170 °С опытная керамика имеет следующие характеристики: полная усадка до 11,5 %, водопоглощение – 2 – 3 %, механическая прочность при сжатии – до 250 МПа, износостойкость 13 – 17 см³/50 см².

The possibility of obtaining ceramic clay pavers for energy- and resource-saving technologies was established. The ceramic masses for production the pavers on the base of granite dust and clay raw materials for molding by pressing method were elaborated. The experimental ceramic samples after burning at 1170 °C have the following characteristics: the full shrinkage to 11.5%, the water absorption 2 – 3 %, the mechanical compressive strength – up to 250 МПа, the wear resistance 13 – 17 cm³/50 cm².

О.А. КОРНИЕНКО, ИПМ НАНУ имени И.Н. Францевича, Киев

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ CeO₂ – Gd₂O₃ ПРИ 600 °С

Впервые изучены фазовые взаимодействия в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при температуре 600 °С. Новых фаз в системе обнаружено не было. В системе существуют области твердых растворов на основе кубических (С и F) модификаций оксидов редкоземельных элементов.

Система с оксидами церия и гадолиния является перспективной для разработки альтернативных материалов теплозащитных покрытий и топливных ячеек [1, 2]. Кроме того, эта система может быть широко использована в ядерной энергетике для создания безопасных и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности и развития нового поколения реакторов [3 – 7]. Диаграмма состояния системы на основе оксидов церия и гадолиния представляет интерес, как с научной, так и практической точки зрения.

Ранее были изучены фазовые равновесия, в указанной системе, при температурах 1500, 1100 °С [8 – 9]. Установлено, что в системе образуются три

© О.А. Корниенко, 2012

типа твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F – CeO₂ и C – Gd₂O₃, а также моноклинной модификации B – Gd₂O₃, которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B), соответственно. При снижении температуры до 1100 °С количество фазовых полей в системе уменьшается, в связи с тем, что моноклинная модификация оксида гадолиния существует при температурах выше ~ 1250 °С [10].

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия и физико-химических свойств образующихся фаз в двойной системе CeO₂ – Gd₂O₃ при температуре 600 °С. В качестве исходных веществ использовали азотнокислую соль церия Ce(NO₃)₃·6H₂O марки Ч, азотную кислоту марки ЧДА и Gd₂O₃ 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 прокаливания при 1200 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Образцы обжигали на воздухе в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль), (21210 ч). Обжиг был непрерывным. 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 (CuK_α-излучение). Скорость сканирования составляла 1 – 4 град/мин в диапазоне углов 2θ = 15 – 80°. Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LАТТІС, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Определение рентгеновской плотности проводили, исходя с массы m_{ek} и объема элементарной ячейки:

$$\gamma = \frac{1,6604 \cdot M \cdot Z}{V_{ek}}, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес сложного оксида, г.; Z – число формульных единиц в элементарной ячейке; V_{ek} – объем элементарной ячейки, Å³.

Объем элементарной ячейки твердых растворов определяли с использованием данных расчета параметром элементарной ячейки, полученных рент-

геновским методом. Кубическая сингония:

$$V_{ek} = a^3 \quad (2)$$

Исследование твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Gd_2O_3 (кубическая модификация оксидов РЗЭ, С) показало, что в системе $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ образуются два типа твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F – CeO_2 и С – Gd_2O_3 , которые разделены между собой двухфазным полем (F + С).

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при 600 °С, периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз после обжига образцов системы $\text{CeO}_2 - \text{Gd}_2\text{O}_3$ при 600 °С, 21210 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый Состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ($a \pm 0,0002$)	
			<F>	<C>
CeO_2	Gd_2O_3		a	a
0	100	<C>	–	1,0790
1	99	<C>	–	1,0785
2	98	<C>	–	1,0802
3	97	<C>	–	1,0802
4	96	<C>	–	1,0795
5	95	<C>	–	1,0779
10	90	<C> + <F>	0,5392	1,0784
15	85	<C> + <F>	0,5392	1,0784
20	80	<C> + <F>	0,5392	1,0784
25	75	<C> + <F>	0,5392	1,0771
30	70	<C> + <F>	0,5397	1,0795
35	65	<C> + <F>	0,5397	1,0784
40	60	<C> + <F>	0,5397	1,0785
45	55	<C> + <F>	0,5392	1,0784
50	50	<C> + <F>	0,5403	1,0785
55	45	<C> + <F>	0,5392	1,0783
60	40	<C> + <F>	0,53909	1,0779
65	35	<C> + <F>	0,5403	1,0806
70	30	<C> + <F>	0,5398	1,0795
75	25	<C>сл. + <F>осн	0,5415	–
80	20	<F>	0,5415	–
100	0	<F>	0,5409	–

При температуре 600 °С установить точно границу области гомогенности F – CeO₂ не удалось.

Исходя из того, что образец состава 80 мол. % CeO₂ – 20 мол. % Gd₂O₃ содержит незначительные следы кубической C – фазы, можно предположить, что граница области гомогенности <F – CeO₂> не изменится по сравнению с более высокими температурами, или изменится незначительно, и будет проходить вблизи составов, содержащих ~ 10 – 15 мол. % Gd₂O₃ (табл. 1).

Граница области гомогенности кубической C фазы в равновесии с F – CeO₂ при 600 °С приведена по данным РФА и соответствует составу, содержащему 10 мол. % CeO₂.

Параметры элементарной ячейки C – фазы изменяются от $a = 1,0790$ нм для чистого Gd₂O до $a = 1,0784$ нм для двухфазного образца (C+F), содержащего 10 мол. % CeO₂ – 90 мол. % Gd₂O₃.

Некоторые свойства кубического твердого раствора на основе C – Gd₂O₃, полученные в данном исследовании, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Свойства твердого раствора C – Gd₂O₃ в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при температуре 600 °С

Состав твердого раствора	Объем элементарной ячейки, нм ³	Теоретическая плотность, $\gamma_{\text{теор}}$. (по данным РФА)
Gd ₂ O ₃	1,2562	4,859
Ce _{0.99} Gd _{0.01} O _{1.995}	1,2544	2,544
Ce _{0.98} Gd _{0.02} O _{1.99}	1,2604	2,505
Ce _{0.97} Gd _{0.03} O _{1.985}	1,2604	2,502
Ce _{0.96} Gd _{0.04} O _{1.98}	1,2579	2,513
Ce _{0.95} Gd _{0.05} O _{1.975}	1,2523	2,599

Выводы: Изучены фазовые взаимодействия в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при 600 °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.

Автор выражает признательность Украинскому Государственному Фонду Фундаментальных Исследований за финансовую поддержку настоящей работы (грант «ДФФД-РФФИ-2012 № Ф 40.3/038-2012 по договору Ф40/204-2012; I-4-12)

Список литературы: 1. *Godikemeiker M.* Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / *M. Godikemeiker, K. Sasaki, L.J. Guackler* // *Journal Electrochem. Soc.* – 1997. – № 144. – P. 1635 – 1646. 2. *Jadhav L.D.* Synthesis of nanocrystalline Gd doped ceria by combustion technique / [*L.D. Jadhav, M.G. Chourashiya, R.M. Subhedra et al.*] // *Jornal of Alloy and Compaunds.* – 2009. – № 490. – P. 3893 – 3896. 3. *Yi Liu.* Dielectric and electrical properties of gadolinia doped ceria / *Yi Liu* // *Jornal of Alloy and Compaunds.* – 2008. – № 479. – P. 769 – 771. 4. *Stelzer N.* Phase Diagram of Nonstoichiometric 10 mol. % Gd₂O₃ – Doped Cerium Oxide Determined from Specific Heat Measurements / *N. Stelzer, J. Nörling, I. Riess* // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1995. – Vol. 117. – P. 392 – 397. 5. *Grover V.* Phase relations, lattice thermal expansion in CeO₂ – Gd₂O₃ system, and stabilization of cubic gadolinia / *V. Grover, A.K. Tyagi* // *Materials Research Bulletin.* – 2004. – Vol. 39. – P. 859 – 866. 6. *Balaji P.* 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) / *Balaji P., Grover V., Tyagi A.K.* // *Materials Science and Engineering.* – 2006. – № 430. – P. 120 – 124. 7. *Tianshu Zhang* Ionic conductivity in the CeO₂ – Gd₂O₃ system (0,05 ≤ Gd / Ce ≤ 0,4) prepared by oxalate coprecipitation / [*Zhang Tianshu, Peter Hing, Haitao Huang et al.*] // *Solid State Ionics.* – 2002. – Vol. 148. – P. 567 – 573. 8. *Корниенко О.А.* Взаимоднйствие и свойства фаз в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при 1500 °C / *О.А. Корниенко* // *Вісник НТУ«ХП».* – 2009. – № 45. – С. 86 – 90. 9. *Корниенко О.А.* Взаимоднйствие и свойства фаз в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при 1100 °C / *О.А. Корниенко* // *Вісник НТУ«ХП».* – 2010. – № 66. – С. 14 – 18. 10. *Traverse J.P.* Etude du Polymorphisme des sesquioxides de terres rares/ *J.P. Traverse.* – Grenoble: These, 1971. – 150 с.

Поступила в редколлегию 17.08.12

УДК 621.762

Взаимодействие и свойства фаз в системе CeO₂ – Gd₂O₃ при 600 °C / О.А. КОРНИЕНКО
// *Вісник НТУ «ХП».* – 2012. – № 48 (954). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 94 – 98. – Библиогр.: 10 назв.

Вперше вивчено фазові взаємодії в системі CeO₂ – Gd₂O₃ при температурі 600 °C. Нові фази в системі не виявлено. В системі існують області твердих розчинів на основі кубічних (С і F) модифікацій оксидів рідкоземельних елементів.

First there have been studied phase equilibria in the system CeO₂ – Gd₂O₃ at 600 °C. No new phases were found. The fields of solid solutions based on cubic (C and F) modifications of rare-earth oxides were revealed in the system.