

**О.А. КОРНИЕНКО**, канд. хим. наук, научн. сотрудн.,  
ИПМ НАНУ им. И.Н. Францевича, Киев

### **ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$ ПРИ 1100 °С**

Вперше вивчені фазові рівноваги в системі  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  при температурі 1100 °С у всьому інтервалі концентрацій. Нових фаз в системі виявлено не було. У системі існують області твердих розчинів на основі моноклінної (В), кубічних (С і F) модифікацій оксидів рідкоземельних елементів.

Впервые изучены фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 1100 °С во всем интервале концентраций. Новых фаз в системе обнаружено не было. В системе существуют области твердых растворов на основе моноклинной (В), кубических (С и F) модификаций оксидов редкоземельных элементов.

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

Диаграммы состояния систем на основе  $\text{CeO}_2$  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 – 7]. Ранее были исследованы фазовые равновесия в указанной системе при 1500 °С [8].

Цель настоящей работы – изучение взаимодействия и физико-химических свойств образующихся фаз в двойной системе  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  при температуре 1100 °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  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  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 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), (10813 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 ( $\text{CuK}_\alpha$ -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 LАТТИС, с погрешностью не ниже 0,0004 нм для кубической фазы. Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Исследование твердофазного взаимодействия  $\text{CeO}_2$  (тип флюорита, F) и  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  (моноклинная модификация оксидов РЗЭ, В) показало, что в системе  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  образуются три типа твердых растворов: кубической структуры на основе флюорита F –  $\text{CeO}_2$  и C –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , а также моноклинной модификации В –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , которые разделены между собой двухфазными полями (F + C) и (C + B) (рисунок).

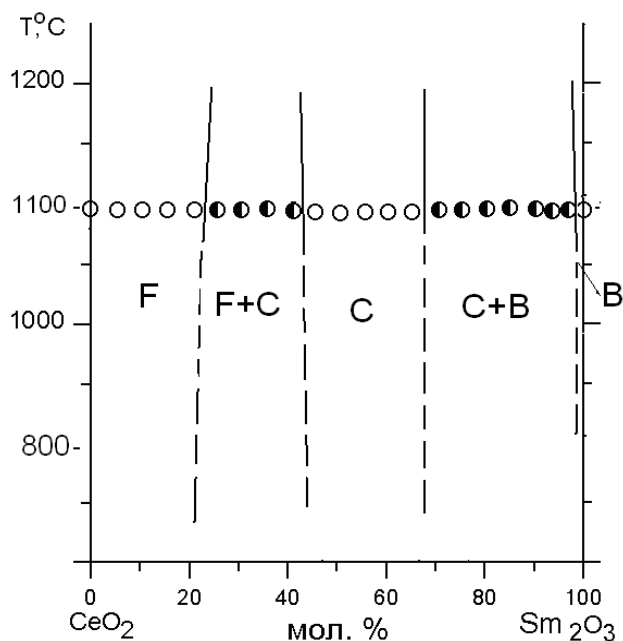


Рис. – Фазовые равновесия системе  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$  при  $1100^\circ\text{C}$ :

○ - однофазные, ● - двухфазные образцы

Исходный химический и фазовый состав образцов, обожженных при  $1100^\circ\text{C}$ , периоды кристаллических решеток фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

Границы области гомогенности твердых растворов на основе F –  $\text{CeO}_2$ , C – и B  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  определены составами, содержащими 20 – 25, 55 – 60, 99 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  ( $1100^\circ\text{C}$ ), соответственно (таблица).

Фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз системы  $\text{CeO}_2 - \text{Sm}_2\text{O}_3$   
 после обжига образцов при 1100 °С, 10813 ч (по данным РФА)

Химический состав, мол. %		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, нм ( $a \pm 0,0002$ )					
$\text{CeO}_2$	$\text{Sm}_2\text{O}_3$		$\langle F \rangle$	$\langle C \rangle$	$\langle B \rangle$			
			$a$	$a$	$a$	$b$	$c$	$\beta$
0	100	$\langle B \rangle$	–	–	1,3925	0,3632	0,8680	90,4
1	99	$\langle B \rangle + \langle C \rangle_{\text{сл.}}$	–	1,0938	1,3153	0,3670	0,8666	84,5
2	98	$\langle B \rangle + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0938	1,4002	0,3653	0,8721	92,6
3	97	$\langle B \rangle + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0928	1,6469	0,3679	0,8726	97,7
4	96	$\langle B \rangle + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0938	1,7067	0,3702	0,8719	99,8
5	95	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0919	1,4041	0,3398	0,8718	84,1
15	85	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0896	1,6291	0,3667	0,8734	96,7
20	80	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle \uparrow$	–	1,0905	1,3113	0,3612	0,918	89,3
25	75	$\langle B \rangle \downarrow + \langle C \rangle_{\text{осн.}}$	–	1,0909	1,3514	0,3660	0,5208	87,9
30	70	$\langle B \rangle_{\text{сл.}} \downarrow \downarrow + \langle C \rangle_{\text{осн.}}$	–	1,0898	–	–	–	–
35	65	$\langle C \rangle$	–	1,0903	–	–	–	–
40	60	$\langle C \rangle$	–	1,0896	–	–	–	–
45	55	$\langle C \rangle$	–	1,0904	–	–	–	–
50	50	$\langle C \rangle$	–	1,0904	–	–	–	–
55	45	$\langle C \rangle$	–	1,0905	–	–	–	–
60	40	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5445	1,0892	–	–	–	–
65	35	$\langle C \rangle + \langle F \rangle$	0,5444	1,0888	–	–	–	–
70	30	$\langle C \rangle_{\text{сл.}} + \langle F \rangle_{\text{осн.}}$	0,5444	1,0887	–	–	–	–
75	25	$\langle C \rangle_{\text{сл.}} \downarrow \downarrow + \langle F \rangle_{\text{осн.}}$	0,5439	–	–	–	–	–
80	20	$\langle F \rangle$	0,5431	–	–	–	–	–
85	15	$\langle F \rangle$	0,5423	–	–	–	–	–
90	10	$\langle F \rangle$	0,5423	–	–	–	–	–
95	5	$\langle F \rangle$	0,5410	–	–	–	–	–
100	0	$\langle F \rangle$	0,5409	–	–	–	–	–

Обозначения фаз:  $\langle B \rangle$  – твердые растворы на основе моноклинной модификации  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ;  $\langle C \rangle$  – твердые растворы на основе кубической модификации оксидов редкоземельных элементов  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ;  $\langle F \rangle$  – твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита  $\text{CeO}_2$ . Другие условные обозначения: осн. – фаза, которая составляет основу, сл. – следы фазы,  $\uparrow$  – количество фазы увеличивается,  $\downarrow$  – количество фазы уменьшается.

Из приведенных данных следует, что растворимость  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет 20 мол. % (1100 °С). Параметры элементарной ячейки увеличиваются от  $a = 0,5409$  нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до  $a = 0,5431$  нм для образца, содержащего 20 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  при 1100 °С.

Растворимость  $\text{CeO}_2$  в моноклинной В-модификации оксида самария составляет 0,5 мол. %  $\text{CeO}_2$ . На дифрактограмме двухфазного образца (В + С), содержащего 1 мол. %  $\text{CeO}_2$  – 99 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  четко видны линии характерные для С фазы  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , наряду с линиями В- $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , также отмечено присутствие незначительного количества пиков принадлежащих моноклинной модификации гидроксида самария  $\text{Sm}(\text{OH})_3$ .

Параметры элементарной ячейки В фазы изменяются от  $a = 1,3925$  нм,  $b = 0,3632$  нм,  $c = 0,8680$  нм,  $\gamma = 90,42$  для чистого  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  до  $a = 1,3153$  нм,  $b = 0,3670$  нм,  $c = 0,8666$  нм,  $\gamma = 84,5$  ( $1100$  °С) для предельного состава твердого раствора. С увеличением содержания оксида церия при  $1100$  °С на дифрактограммах наблюдали рост интенсивности линий С-модификации  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , которая для состава, содержащего 3 мол. %  $\text{CeO}_2$  заметно больше по сравнению с моноклинной В-модификацией оксида самария.

Параметры элементарной ячейки С-фазы изменяются от  $a = 1,0892$  нм до  $a = 1,0898$  нм ( $1100$  °С) для двухфазного образца (С + В), содержащего 30 мол. %  $\text{CeO}_2$  – 70 мол. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

**Выводы:** Изучены фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2$  –  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  во всем концентрационном интервале при  $1100$  °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. *Yen-Pei Fu*. Aqueous processing of  $\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$  green tapes / *Yen-Pei Fu, Sih-Hong* // *Chen Ceramics International*. – 2009. – Vol. 35. – P. 821 – 825. 2. *Shinsuke Suzuki*. Watanabe Interaction of samaria-doped ceria anode with highly dispersed Ni catalysts in a medium-temperature solid oxide fuel cell during long-term operation / *Shinsuke Suzuki, Hiroyuki Uchida, Masahiro* // *Solid State Ionics*. – 2006. – Vol. 177. – P. 359 – 365. 3. *Yarong Wang* Synthesis, characterization and sinterability of 10 mol. %  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ -doped  $\text{CeO}_2$  nanopowders via carbonate precipitation / [*Yarong Wang, Toshiyuki Mori, Ji-Guang Li et al.*] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 26. – P. 417 – 422. 4. *John B. Goodenough* Alternative anode materials for solid oxide fuel cells / *John B. Goodenough, Yun-Hui Huang* // *Journal of Power Sources*. – 2007. – Vol. 173. P. 1 – 10. 5. *Dan XU* Study on rare earth electrolyte of SDC-LSGM / [*XU Dan, LIU Xiaomei, ZHU Chengjun et al.*] // *Journal of rare earths*. – 2008. – Vol. 26, № 2. – P. 241 – 244. 6. *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*. – 1996. – Vol. 90. – P. 91 – 10. 6. *Mogens Mogensen*. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria / *Mogensen Mogens, Nigel M. Sammes*,

*Geoff A. Tompsett // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 129. – P. 63 – 94. 7. Ramløv J. Comment on “The characterization of doped CeO<sub>2</sub> electrodes in solid oxide fuel cells” by B.G. Pound / J. Ramløv, F.W. Poulsen, M. Mogensen // Solid State Ionics. – 1993. – Vol. 61. – P. 277 – 279. 8. Андриевская Е.Р. Фазовые соотношения в системе CeO<sub>2</sub> – Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °C / [Е.Р. Андриевская, О. А. Корниенко, В.С. Города и др.] // Современные проблемы физического материаловедения. – 2008. – С. 25 – 28.*

*Поступила в редколлегию 24.06.11*

УДК 504.064.4:691.32

**Л.С. САВИН**, докт. техн. наук, проф., ГВУЗ «ПГАСА», Днепропетровск,  
**В.Н. МАКАРОВА**, аспирант, ГВУЗ «ПГАСА», Днепропетровск

## **КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ БЕТОНА**

В статті пропонується комплексне використання відходів металургійної та гірничодобувної промисловості в виробництві бетону. Аніліз даних отриманих в результаті лабораторного експерименту дозволяє зробити висновок про таку характеристику як міцність в'язучого і внаслідок міцність бетону.

В статье предлагается комплексное использование отходов металлургической и горнодобывающей промышленности в производстве бетона. Анализ данных полученных в результате лабораторного эксперимента позволяет сделать вывод о прочностных характеристиках вяжущего и в последствии прочность бетона.

The article proposes complex use of metallurgical and mining industry waste in the production of concrete. The analysis of data obtained from laboratory experiments allows to make a conclusion on the binder and concrete strength.

В условиях значительного роста стоимости энергетических ресурсов значение приобретает производство строительных материалов, технология изготовления которых отличается пониженной энергоемкостью, а также применение высокоэффективных теплоизоляционных материалов в ограждающих конструкциях.

Главная причина сложившейся ситуации – возникшая необходимость всемерной экономии энергии [1].

Несмотря на высокую технико-экономическую эффективность, объем отходов, применяемых при изготовлении ячеистых бетонов в настоящее вре-