

## Краткие сообщения

05;10;12

### Масс-спектрометрическое исследование диффузии и растворимости гелия в цериево-гадолиниевой керамике с субмикроструктурной структурой

© М.А. Коваленко, А.Я. Купряжкин, В.В. Иванов

Уральский государственный технический университет — УПИ,  
620002 Екатеринбург, Россия  
e-mail: kupr@dpt.ustu.ru

(Поступило в Редакцию 22 января 2009 г. В окончательной редакции 8 апреля 2009 г.)

Методом термодесорбции гелия из предварительно насыщенных в газовой фазе кристаллов при температуре 613, 673 К в диапазоне значений давления насыщения 0–21 МПа проведены исследования диффузии и растворимости гелия в керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  ( $\delta = 0; 0.015$ ) с субмикроструктурной структурой. Показано, что в исследованной керамике ( $\delta = 0$ ) реализуется дефектно-ловушечный механизм диффузии. Основными позициями для растворения являются нейтральные анионные вакансии, получающиеся в результате термической диссоциации примесно-вакансионных комплексов и насыщаемые до  $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  при  $P = 6 \text{ МПа}$  и  $T = 673 \text{ К}$ . Получены оценки энергии диссоциации комплекса  $\sim 2 \text{ eV}$  и энергии растворения гелия в нейтральной анионной вакансии — не более  $-0.3 \text{ eV}$ .

## Введение

Предполагаемое использование цериево-гадолиниевой керамики с субмикроструктурной структурой (СМК) в качестве рабочего материала топливных элементов атомно-водородной энергетики [1,2] предполагает детальное исследование характеристик ее дефектов, диффузии собственных ионов и примесных атомов. Интерес к исследованию массопереноса и взаимодействию гелия с ионами керамики обусловлен выяснением возможности использования результатов по растворимости гелия для дефектоскопии нанокерамики и керамики с СМК-структурой, разработкой технологии получения высококонцентрированных растворов и соединений изотопов гелия и необходимостью прогнозирования выхода продуктов  $\alpha$ -распада из МОХ-топлива на основе проведения экспериментов на модельных кристаллах оксида церия, свойства которого (структура, период решетки, температура плавления, характерные типы дефектов) близки к свойствам оксидного уранового топлива.

Интерес представляет как непосредственное взаимодействие гелия с многозарядными ионами оксидной керамики, так и взаимодействие гелия с дефектами керамического топлива, позволяющее определять характеристики дефектов. Привлекательным для этих целей является использование высокотемпературной гелиевой дефектоскопии, позволяющей по насыщению дефектов гелием определять концентрацию последних. Этим методом определена концентрация и характеристики точечных дефектов (анионных вакансий) в монокристаллах  $\text{LiF}$ ,  $\text{CaF}_2$  (см., например, [3,4]), концентрация и характе-

ристики кластеров-вакансий в поликристаллах палладия с субмикроструктурной структурой [5,6].

## Методика эксперимента

Порошки для получения керамики синтезированы при испарении мишени импульсным  $\text{CO}_2$ -лазером (Институт электрофизики УрО РАН). Мишени для лазерного испарения готовили из смесей предварительно аттестованных порошков  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  микронных размеров. Характеристики полученного нанопорошка:  $d_g = 9.4 \pm 1.7 \text{ nm}$ , период кубической решетки со структурой флюорита  $a = 0.524 \text{ nm}$  [2]. Порошок прессовали магнитно-импульсным методом при давлении около 200 МПа, а затем спекли на воздухе при температуре  $\approx 1473 \text{ K}$ .

Плотность образцов ( $6.91 \text{ g/cm}^3$ ) определяли методом погружения, что составило  $\sim 96\%$  от теоретической плотности. Объемная доля пор, полученная независимо из обработки распределения пор по размерам, полученным на сканирующем электронном микроскопе РЭМ-101, составила для исследуемого образца 4.4%, что находится в удовлетворительном согласии с определением плотности образца методом погружения 4%. Рентгеновский анализ образца на дифрактометре D8 DISCOVER показывает, что материал образца — однородный твердый раствор Gd кубическом  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ ), с параметром решетки  $a = 5.4247 \pm 0.0005 \text{ \AA}$  и размером субзерен  $150 \pm 10 \text{ nm}$ . По данным химического анализа методом ICP-MS, основными примесями в керамике являют-

ся: Na (0.06% w/w), Cd (0.05% w/w), W (0.04% w/w), Fe (0.01% w/w).

В настоящей работе проводили исследования двух типов образцов СМК-керамики  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ : исходного ( $\delta = 0$ ) и обезгаженного нами ( $\delta = 0.015$ ) перед соответствующими экспериментами. Исследования проводили при низких температурах (до 673 К) в диапазоне давлений 0.025–10 МПа. Размер образца  $0.34 \times 0.22 \times 0.18$  см.

Экспериментальная установка, используемая в настоящей работе, аналогична описываемой в [5]. Ее рабочая часть состоит из системы вакуумирования, двухкамерной диффузионной ячейки с отдельными камерами насыщения и дегазации, системы калибровки масс-спектрометра и напуска газа в камеру насыщения образцов. Регистрирующая часть собрана на базе модернизированного масс-спектрометра МИ-1201Б, работающего в квазистатическом режиме откачки по гелию. Калибровку масс-спектрометра проводили до и после каждого измерения методом двойного расширения гелия заданного давления из малого калибровочного объема с заданным давлением сначала в объем предварительного расширения, а затем — в объем масс-спектрометра.

Методика измерения заключалась в следующем. Образец помещали в ячейку насыщения и насыщали гелием при определенном давлении и температуре в течение времени, необходимого для установления равновесия. После полного насыщения производили закалку образца до комнатной температуры и перебрасывали образец в вакууме в предварительно откачанную и нагретую до температуры измерения ячейку дегазации. После чего через определенные интервалы времени регистрировали выделяющийся из образца гелий, определяя таким образом поток гелия. Значения температуры насыщения и дегазации совпадали. Для полной дегазации образец отжигали в ячейке дегазации при температуре 1073 К. Отжиг при более высокой температуре не вносил существенного вклада в растворимость.

Характерные экспериментальные зависимости потока десорбирующегося из керамики  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  гелия от времени для исходного ( $\delta = 0$ ) и обезгаженного ( $\delta = 0.015$ ) образцов представлены на рис. 1.

Для обработки зависимости потока от времени использовали обычное решение задачи десорбции газа из образца в форме параллелепипеда при нулевых граничных условиях (см., например, [7]). Уравнение для удельного потока десорбированных атомов гелия ( $\frac{dN}{dt}$ ) от времени ( $t$ ) имеет вид:

$$\frac{dN}{dt} = \frac{512D_{\text{eff}}C_{\text{eff}}}{\pi^4} \sum_{m,n,k} \frac{\delta_n \delta_m \delta_k}{n^2 m^2 k^2} \left( \frac{bc}{a} m^2 + \frac{ac}{b} n^2 + \frac{ab}{c} k^2 \right) \times \exp(-uD_{\text{eff}}t), \quad (1)$$

где

$$u = \left( \frac{n\pi}{a} \right)^2 + \left( \frac{m\pi}{b} \right)^2 + \left( \frac{k\pi}{c} \right)^2,$$

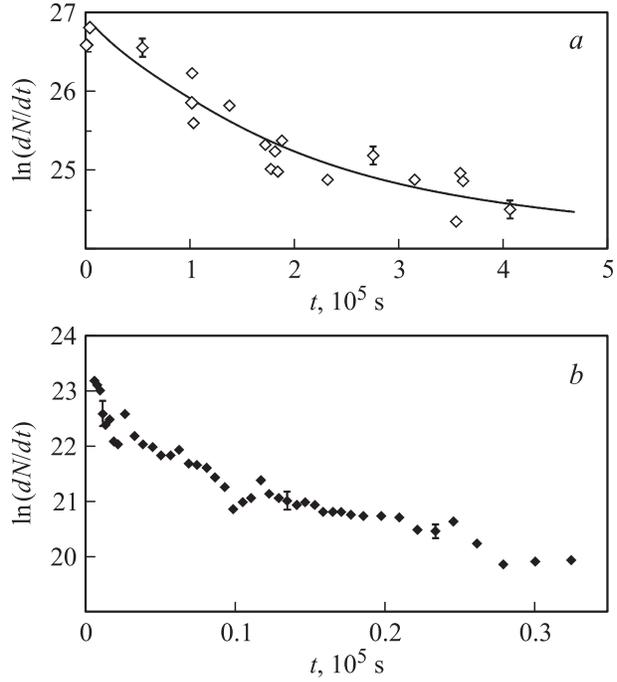


Рис. 1. Зависимость потока десорбирующегося гелия из образца СМК-керамики  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  от времени: *a* — исходный образец ( $\delta = 0$ ,  $T = 673$  К); *b* — обезгаженный образец ( $\delta = 0.015$ ,  $T = 773$  К).

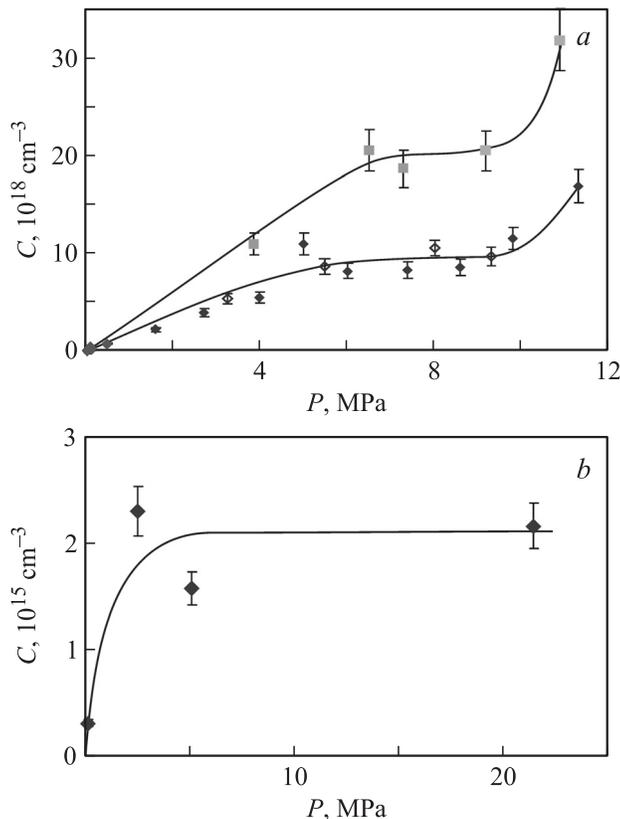
$D_{\text{eff}}$  — эффективный коэффициент диффузии;  $C_{\text{eff}}$  — эффективная растворимость атомов газа в кристалле в условиях равновесия;  $\delta$  — дельта-функция;  $a, b, c$  — размеры параллелепипеда. Суммирование ведется по нечетным коэффициентам  $m, n, k$ .

Аппроксимируя методом наименьших квадратов экспериментальные данные, аналогичные представленным на рис. 1, с помощью уравнения (1) определяли эффективный коэффициент диффузии гелия в образце. Растворимость определяли по полной дегазации образца. Погрешность определения растворимости составляет не более 15%, коэффициентов диффузии — не более 30%.

## Результаты эксперимента и их обсуждение

Результаты исследования растворимости гелия в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  для исходного ( $\delta = 0$ ;  $T = 613, 673$  К) и образца с пониженным содержанием кислорода ( $\delta = 0.015$ ;  $T = 673$  К) приведены на рис. 2. Там же приведены данные по растворимости гелия в образцах, восстановленных (по содержанию кислорода) до исходного (с  $\delta = 0$  до  $\delta = 0.015$ ) отжигом в кислородсодержащей атмосфере.

Как следует из экспериментальных данных, для обоих образцов повышение давления насыщения в экспериментах приводит к выходу кривой  $C_{\text{eff}}(P)$  на плато, что указывает на реализацию растворения гелия в дефектах



**Рис. 2.** Зависимость растворимости гелия от давления насыщения в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$ . *a* —  $\delta = 0$ ;  $\blacklozenge$  —  $T = 613$ ;  $\diamond$  —  $673$ ;  $\blacksquare$  —  $673$  К образец восстановлен с  $\delta = 0.015$ ; кривая — аппроксимация по выражению (2); *b* —  $\delta = 0.015$ ;  $\blacklozenge$  —  $T = 673$ ; кривая — аппроксимация по выражению (2).

кристалла. Таковыми в исследуемых кристаллах являются поверхность, поры, границы зерен, дислокации и примесные вакансии.

Восстановление обезгаженного образца при отжиге в кислородной атмосфере до  $\delta = 0$  восстанавливает и значение растворимости гелия в образце (рис. 2). А поскольку при одинарной дегазации и повторном восстановлении структура образца (пористость, размер зерен, плотность дислокаций) практически не изменяются, то эти дефекты, вместе с поверхностью, можно исключить из общего числа дефектов, определяющих значения  $C_{\text{eff}}$ .

При этом концентрация дефектов, насыщаемых гелием, растет с повышением температуры насыщения. Так (рис. 2, *a*), при температуре  $613$  К растворимость гелия на „плато“ (а значит, и концентрация насыщаемых дефектов) составляет  $\sim 2.5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , а при  $673$  К —  $\sim 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Последнее для исследуемого кристалла может соответствовать только растворению атомов гелия в „примесных“ вакансиях, образованных в результате зарядовой компенсации  $\text{Gd}^{3+}$  [4,8]. Уменьшение растворимости гелия в керамике более чем на три порядка при уменьшении содержания кислорода также не

противоречит вышесказанному, так как может быть обусловлено аналогичным уменьшением числа нейтральных анионных вакансий. На это указывает воспроизводимое интенсивное окрашивание (посинение) образца.

Следовательно, для зависимости эффективной растворимости от давления насыщения  $P$  можно записать (см., например, [3]):

$$C_{\text{eff}} = \frac{LPC^* \exp(-E^P/kT)}{1 + LP \exp(-E^P/kT)}. \quad (2)$$

Здесь  $C^*$  — концентрация свободных нейтральных вакансий;  $E^P$  — энергия растворения атома гелия в вакансии;  $L$  — константа, слабо зависящая от температуры.

При этом при низких температурах источником вакансий являются примесно-вакансионные кластеры, термическая диссоциация которых приводит к отрыву одиночных вакансий. Концентрация последних определяется экспоненциальной зависимостью с энергией диссоциации комплекса  $E_D$  [8]

$$C^* = C_0^* \exp(-E_D/kT). \quad (3)$$

Согласно (2), (3), по экспериментальным данным (рис. 2, *a*) оценивали энергию диссоциации примесно-вакансионных кластеров (при больших давлениях, соответствующих выходу на плато) и энергию растворения гелия в них (при малых давлениях насыщения, когда  $LP \exp(-E^P/kT) \ll 1$ ). Величина энергии диссоциации кластера  $E_D \approx 2 \text{ eV}$ , а энергия растворения атома гелия в нем —  $E_P < -0.3 \text{ eV}$ .

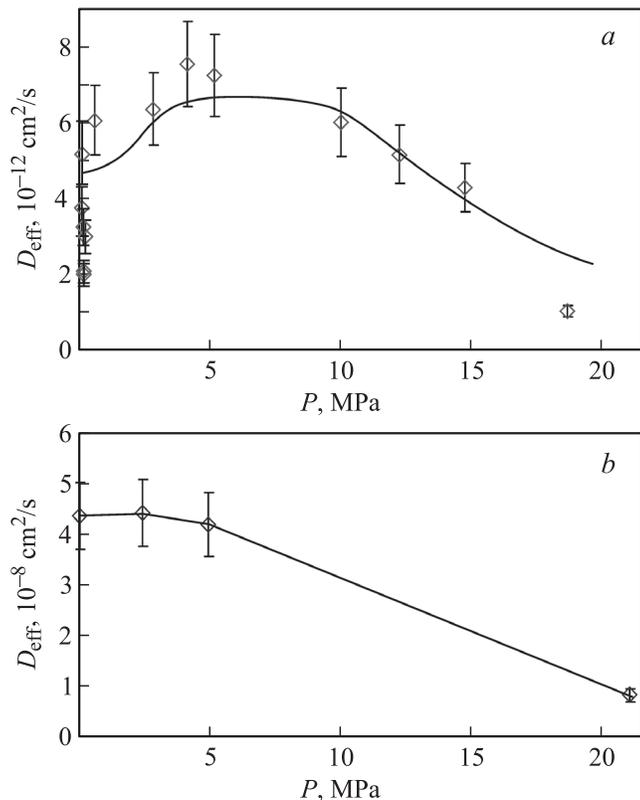
Зависимость коэффициентов диффузии атомов гелия в исходном ( $\delta = 0$ ) и обезгаженном ( $\delta = 0.015$ ) образцах СМК-керамики от давления насыщения приведена на рис. 3. Из данных рис. 3, *a* следует, что, как и в случае диффузии атомов гелия в СМК Pd [6], зависимость  $D_{\text{eff}}(P)$  может быть описана следующим соотношением [6,9]:

$$D_{\text{eff}}(P, T) = \frac{D(T)}{1 + \frac{K_0 \exp(B/kT)}{C^*} (C^* - C_{\text{eff}}(P, T))^2}. \quad (4)$$

Здесь  $D(T)$  — коэффициент диффузии в среде без „ловушек“;  $C^*$  — концентрация „ловушек“, в качестве которых могут выступать нейтральные анионные вакансии;  $B$  — энергия связи атома гелия в „ловушке“ относительно позиций растворения;  $K_0$  — постоянная.

При малых давлениях насыщения  $C_{\text{eff}} \ll C^*$  и, согласно (4),  $D_{\text{eff}}$  принимает минимальное значение. С ростом давления насыщения до  $C^* \approx C_{\text{eff}}$   $D_{\text{eff}}$  возрастает до некоторого постоянного значения, которое и сохраняется до тех пор, пока сохраняется „плато“ на зависимости  $C_{\text{eff}}(P)$  (рис. 2). Дальнейшее повышение давления насыщения приводит к новому росту  $C_{\text{eff}}$  и, согласно (4), к уменьшению  $D_{\text{eff}}$ , что и зарегистрировано в эксперименте (рис. 3, *a*).

Уменьшение почти на три порядка концентрации нейтральных вакансий при обезгаживании исходного



**Рис. 3.** Зависимость коэффициентов диффузии гелия в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  при  $T = 673$  К; *a* —  $\delta = 0$ , *b* —  $0.015$ ;  $\diamond$  — эксперимент; кривая — аппроксимация.

образца (до  $\delta = 0.015$ ), естественно, приводит к смене механизма растворимости и механизма диффузии, который уже не описывается соотношением (4). Наибольшее влияние при этом на механизм переноса, по-видимому, будут оказывать дислокации и заряженные вакансии.

## Заключение

Проведенные масс-спектрометрические исследования растворимости и диффузии атомов гелия в СМК-керамике  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9-\delta}$  ( $\delta = 0$ ;  $\delta = 0.015$ ) показывают, что в исходной керамике ( $\delta = 0$ ) реализуется дефектно-ловушечный механизм переноса. Основными позициями для растворения атомов гелия являются нейтральные анионные вакансии, получающиеся при термической диссоциации примесно-вакансионных комплексов. Реализованное насыщение вакансий гелием при относительно низких значениях температуры  $T = 673$  К и давления  $P = 6$  МПа позволяет получать достаточно высокую концентрацию гелия в СМК-керамике ( $\sim 1 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) и указывает на возможность применения исследований растворимости гелия для гелиевой дефектоскопии СМК-керамики.

Полученные оценки энергии диссоциации  $\sim 2 \text{ eV}$  и отрицательное значение энергии растворения гелия не более  $-0.3 \text{ eV}$  указывают на наличие в СМК-керамике

сильно связанных вакансионных комплексов и связанных атомов гелия в оксидной цериевой керамике.

Уточнение механизмов дефектообразования, переноса и взаимодействия гелия с ионами цериево-гадолиниевой керамики требует дальнейших исследований.

## Список литературы

- [1] Mogensen M., Sammes N.M., Tompsett G.A. // Solid State Ionics. 2000. Vol. 129. P. 63–94.
- [2] Иванов В.В., Котов Ю.А., Горелов В.П. и др. // Электрохимия. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 694–701.
- [3] Купряжский А.Я., Куркин А.Ю. // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 11. С. 3003–3007.
- [4] Kipyazhkin A.Ya., Kurkin A.U., Semenov O.V. // J. Nucl. Mat. 1994. Vol. 208. P. 180–185.
- [5] Жиганов А.Н., Купряжский А.Я., Мулюков Р.Р. и др. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 96–99.
- [6] Жиганов А.Н., Купряжский А.Я. // ЖТФ. 2005. Т. 75. Вып. 80. С. 63–69.
- [7] Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наук. думка, 1981. 396 с.
- [8] Чеботин В.Н. Физическая химия твердого тела. М.: Химия, 1982. 320 с.
- [9] Шипицин В.Ф., Алексеенко Н.Н., Волобуев П.В. Феноменологическое определение эффективного коэффициента диффузии в дефектных кристаллах. Свердловск: УПИ им. С.М. Кирова, 1982. Деп. ВИНТИ № 3404.