

Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 1500 °С

Е. Р. Андриевская^{1, 2}, Ж. Д. Богатырева³, О. А. Корниенко¹,
А. В. Самелюк¹, И. С. Субота²

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: era@ipms.kiev.ua

²Национальный технический университет Украины "Киевский
политехнический институт"

³Физико-технологический институт металлов и сплавов НАН Украины,
Киев

Впервые с помощью методов РФА, петрографии и электронной микроскопии исследованы фазовые равновесия в двойной системе $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °С во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе моноклинной (В), кубической (С) модификаций Eu_2O_3 и кубической со структурой типа флюорита (F) модификации CeO_2 . Определены границы растворимости и значения параметров элементарных ячеек твердых растворов.

Ключевые слова: оксиды церия и европия, фазовые равновесия, диаграмма состояния, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, микроструктура, функциональная керамика, конструкционная керамика.

Система $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ является перспективной для создания нового поколения альтернативных материалов твердых электролитов топливных элементов, работающих при средних и умеренных температурах (600—800 °С), высокотемпературной конструкционной керамики (теплоизоляционных материалов, составных частей ядерных реакторов), биоинертных керамических материалов для медицинской диагностики, имплантатов, оптоэлектроники и лазерной техники [1—16].

Разработка новых технологий и материалов требует изучения фазовых равновесий и свойств образующихся фаз в указанной системе.

Фазовые соотношения в бинарных системах с оксидами церия и полуторными оксидами редкоземельных элементов (Ln_2O_3): лантана, самария, иттербия, диспрозия и эрбия изучены достаточно надежно [17—21], сведения о фазовых равновесиях в системе $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ противоречивы [22—30]. Диаграмма состояния системы не построена. Фазовые соотношения и свойства отдельных фаз исследовали в работах [22—30]. Методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре исследовано взаимодействие CeO_2 и Eu_2O_3 [25, 30]. Образцы синтезировали при 1200 °С на воздухе твердофазным спеканием исходных оксидов, полученных предварительным разложением нитратов при 500 °С. Обнаружены два типа ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов, кристаллизующихся в кубической структуре (типа

© Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк,
И. С. Субота, 2014

флюорита и Tl_2O_3) [30]. Взаимодействие фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 исследовали также в работах [23, 26—28]. Найдено, что в системе при $1400\text{ }^\circ\text{C}$ образуются твердые растворы на основе кубических модификаций: $F-CeO_2$ в интервале концентраций от чистого CeO_2 до 40% (мол.) Eu_2O_3 и $S-Eu_2O_3$ — от 40 до 100% (мол.) Eu_2O_3 . Параметры a элементарных ячеек твердых растворов изменяются от $0,5411\text{ нм}$ для чистого CeO_2 до $0,5441\text{ нм}$ для состава с 40% (мол.) Eu_2O_3 и от $1,0885\text{ нм}$ для состава с 45% (мол.) Eu_2O_3 до $1,0868\text{ нм}$ для чистого Eu_2O_3 . Двухфазная область в системе не обнаружена [23].

Некоторые физические характеристики образующихся фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 определены в работах [23, 28, 29, 31, 32]. Коэффициенты термического расширения $\alpha_a \cdot 10^6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ твердых растворов ряда составов $Ce_{1-x}Eu_xO_{2-x/2}$, где $x = 0,90; 0,55; 0,45; 0,10$, в интервале температур 20 — $1200\text{ }^\circ\text{C}$ равны $9,89; 11,44; 11,60; 13,17$ соответственно [23]. Значения диэлектрической проницаемости ϵ_∞ твердого раствора состава $Ce_{0,8}Eu_{0,2}O_{2,8}$ при температурах $300, 400, 500$ и $550\text{ }^\circ\text{C}$ равны $6,09; 7,91; 13,12$ и $19,64$ соответственно [31]. Согласно данным [31], энергия активации ионной проводимости E_a указанного твердого раствора в интервале температур 480 — $550\text{ }^\circ\text{C}$ составляет $0,91\text{ эВ}$, суммарная ионная проводимость σ при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ — $1,39 \cdot 10^{-4}\text{ см/см}$, проводимость зерен σ_{gi} и границ зерен σ_{gb} — $3,45 \cdot 10^{-4}$ и $4,4 \cdot 10^{-4}\text{ см/см}$ соответственно. Коэффициенты термического расширения α_a (0 — $1200\text{ }^\circ\text{C}$) чистого CeO_2 и твердого раствора $Ce_{0,5}Eu_{0,5}O_{1,75}$ равны $12,68 \cdot 10^6$ и $12,61 \cdot 10^6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно [29].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксидов церия и европия при температуре $1500\text{ }^\circ\text{C}$ во всем интервале концентраций.

В качестве исходных веществ использовали церий азотнокислый $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ марки Ч, Eu_2O_3 марки Ево-Ж с содержанием основного компонента $99,99\%$ и азотную кислоту марки ЧДА. Шихты готовили с концентрационным шагом 1 — 5% (мол.) из растворов нитратов выпариванием с последующим разложением нитратов на оксиды путем прокаливания при $800\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч . Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа . Термообработку образцов проводили в две стадии: в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ (17 ч) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ($MoSi_2$) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (170 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла $3,5\text{ град/мин}$. Фазовый состав образцов исследовали методами рентгеновского, петрографического и микроструктурного анализов.

Рентгенофазовый анализ образцов выполняли методом порошка на установке ДРОН-1,5 при комнатной температуре (CuK_α -излучение). Скорость сканирования — 1 — 4 град/мин в диапазоне углов $2\theta = 15$ — 80° . Периоды кристаллических решеток рассчитывали методом наименьших квадратов, используя программу LATTIC, с погрешностью не ниже $0,0004\text{ нм}$ для кубической фазы. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1985).

Кристаллооптические характеристики фаз определяли на поляризационном микроскопе МИН-8 в проходящем свете с помощью высокопреломляющих иммерсионных жидкостей на основе йодистого

метилена, трехбромистого мышьяка и сплавов серы и селена. Точность определения показателей преломления — $\pm 0,02$.

Микроструктуры изучали на нетравленных шлифах и изломах обожженных образцов с использованием данных локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА), выполненного на установке Superprobe-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) в обратно (BEI) и во вторично отраженных электронах (SEI). Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Изучение твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Eu_2O_3 (моноклинная модификация, B) при температуре 1500°C показало, что в системе CeO_2 — Eu_2O_3 образуются твердые растворы трех типов: на основе кубических модификаций F- CeO_2 и C- Eu_2O_3 и моноклинной модификации B- Eu_2O_3 , которые разделены двухфазными полями (F + C) и (C + B) (рис. 1). Исходный химический и фазовый составы образцов, обожженных при 1500°C , параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в таблице.

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F- CeO_2 , C- Eu_2O_3 и B- Eu_2O_3 определены составами, содержащими 20—25, 80—85 и 0,5—99% (мол.) Eu_2O_3 соответственно (таблица). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F- CeO_2 представлена на рис. 2. Из полученных данных следует, что растворимость Eu_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет ~20% (мол.) при 1500°C (170 ч). Параметр элементарной ячейки a увеличивается от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до 0,5425 нм для предельного состава твердого раствора.

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образующихся фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 при температуре 1500°C представлены на рис. 3. Микроструктуры двухфазных образцов (B + C), обожженных при 1500°C , показаны на рис. 3, а—в. В образцах составов 4% (мол.) CeO_2 —96% (мол.) Eu_2O_3 и 5% (мол.) CeO_2 —95% (мол.) Eu_2O_3 проявляются две структурные составляющие, которые заметно различаются по контрасту (рис. 3, а). Светлая фаза является матрицей и, согласно данным локального рентгеноспектрального анализа, принадлежит моноклинной (B) модификации оксида европия. Вторую фазу в виде более темных включений можно идентифицировать как кубическую (C) модификацию Eu_2O_3 , что подтверждено данными рентге-

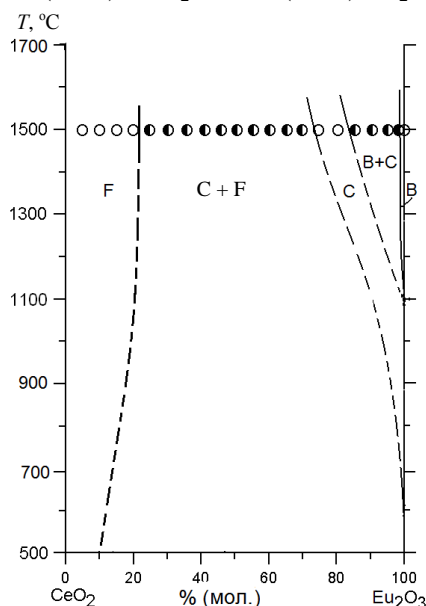


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CeO_2 — Eu_2O_3 при 1500°C : \circ — однофазные; \bullet — двухфазные образцы.

Исходный химический и фазовый составы, параметры элементарных ячеек фаз системы CeO_2 — Eu_2O_3 после обжига образцов при 1500 °С, 170 ч (по данным РФА, петрографии и электронной микроскопии)

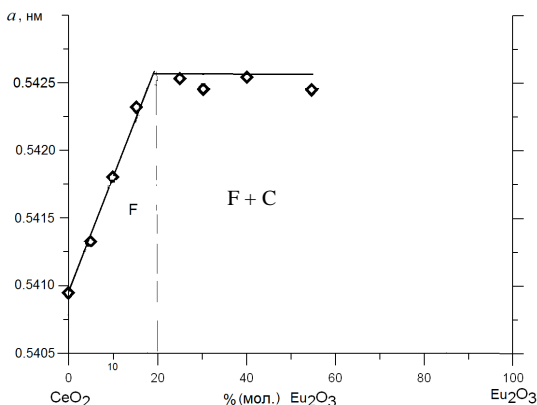
Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, $\pm 0,0002$ нм					
CeO_2	Eu_2O_3		<F>	<C>				
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	β
0	100		—	—	1,4328	0,3579	0,8636	92,30
1	99	 осн. + <C>	—	1,0854	1,6388	0,3626	0,8644	97,11
2	98	 осн. + <C>↑	—	1,0841	1,4146	0,3596	0,8711	87,80
3	97	 осн. + <C>↑	—	1,0839	1,4404	0,3573	0,8892	89,36
4	96	 осн. + <C>	—	1,0841	1,5552	0,3596	0,8667	93,88
5	95	 + <C>	—	1,0837	1,5601	0,3668	0,8727	101,20
10	90	<C> осн.↑ + 	—	1,0855	1,7250	0,3647	0,8810	99,60
15	85	<C> + сл.	—	1,0844	—	—	—	—
20	80	<C>	—	1,0856	—	—	—	—
25	75	<C>	—	1,0863	—	—	—	—
30	70	<C> осн. + <F> сл.	—	1,0853	—	—	—	—
35	65	<C> осн. + <F> сл.	—	1,0863	—	—	—	—
40	60	<C> осн. + <F> сл.	—	1,0856	—	—	—	—
45	55	<C> осн. + <F>↑	0,5423	1,0863	—	—	—	—
50	50	<C> осн. + <F>↑	0,5423	1,0860	—	—	—	—
55	45	<C> + <F>↑	0,5423	1,0845	—	—	—	—
60	40	<C>↓ + <F>↑	0,5425	1,0867	—	—	—	—
65	35	<F> осн. + <C>↓	0,5410	1,0820	—	—	—	—
70	30	<F> осн. + <C> сл.↓	0,5424	1,0847	—	—	—	—
75	25	<F> + <C> сл.	0,5423	—	—	—	—	—
80	20	<F> осн.	0,5425	—	—	—	—	—
85	15	<F>	0,5423	—	—	—	—	—
90	10	<F>	0,5418	—	—	—	—	—
95	5	<F>	0,5413	—	—	—	—	—
0	100	<F>	0,5409	—	—	—	—	—

Обозначения фаз: , <C>, <F> — твердые растворы на основе моноклинной модификации Eu_2O_3 , кубической модификации Eu_2O_3 , кубической модификации со структурой типа флюорита CeO_2 соответственно; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑, ↓ — содержание фазы, соответственно увеличивается и уменьшается.

нофазового анализа и петрографии (таблица). В отраженном свете наблюдается анизотропная непрозрачная В-фаза темного цвета, которая составляет основу, в ней выделяются мелкозернистые и отдельные редкие более крупные включения изотропной светлой прозрачной фазы С- Eu_2O_3 .

С увеличением концентрации оксида церия содержание изотропной С-фазы растет. В образцах, содержащих 10—15% (мол.) CeO_2 , кубическая модификация оксида европия составляет основу (рис. 3, б, в). На рис. 3, в хорошо видно, что пористость локализуется в местах скопления С- Eu_2O_3 и, по-видимому, обусловлена значительными объемными изменениями

Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F-CeO₂ (◊) в системе CeO₂—Eu₂O₃ после обжига образцов при 1500 °С.



при фазовом переходе В → С. Вследствие высокой пористости зерна С-Eu₂O₃ при полировке выкрашиваются. Мелкозернистая

структура однофазной области (С-Eu₂O₃) представлена на рис. 3, з, д. При дальнейшем увеличении содержания оксида церия в образце с 25% (мол.) CeO₂ усложняется рельеф поверхности шлифа, острые края отсвечивают более светлым цветом (рис. 3, д). Следы изотропной фазы кубической модификации со структурой типа флюорита (F) оксида церия появляются в образце состава 30% (мол.) CeO₂—70% (мол.) Eu₂O₃. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в обратно отраженных электронах (ВЕИ), наблюдаются две структурные составляющие (С-Eu₂O₃ + F-CeO₂), которые отличаются по контрасту и морфологии поверхности. Проявляются ориентированно направленные текстурированные светлосерые полосы (С-Eu₂O₃) и более мелкозернистая темная фаза округлой формы (сферические частицы F-CeO₂) (рис. 3, е). По данным петрографических исследований в отраженном свете, основу микроструктуры указанного образца составляет изотропная темная фаза оксида европия с изотропными светлыми включениями F-CeO₂. Следует обратить внимание на то, что цвет фаз, по данным электронной микроскопии и петрографии, противоположно отличается. Микроструктурные исследования подтверждены результатами РФА (таблица). При увеличении концентрации оксида церия от 35 до 55% (мол.) CeO₂ в двухфазных образцах (С + F) возрастает пористость, изменяется рельеф поверхности, фазы распределяются неоднородно (рис. 3, ж). Микроструктура на изломе двухфазного образца, содержащего 60% (мол.) CeO₂—40% (мол.) Eu₂O₃, проявляется в виде рельефных зерен F-CeO₂ полиэдрической формы с размером по длине 0,8—9,2 мкм (рис. 3, з). В двухфазных образцах, содержащих 65—75% (мол.) CeO₂, основу составляет кубическая модификация F-CeO₂ (таблица). На микроструктурах четко видны две фазы, зерна оксида церия наблюдаются на выкрошенных участках поверхности. Отмечено, что с увеличением содержания оксида церия F-фаза становится более мелкозернистой.

Для твердых растворов со структурой типа флюорита установлено, что размер частиц F-CeO₂ с увеличением содержания оксида европия Eu₂O₃ от 5 до 15% (мол.) уменьшается от 54 до 41 нм (1500 °С).

Таким образом, изучены фазовые соотношения в системе CeO₂—Eu₂O₃ при температуре 1500 °С. Обнаружено, что для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов трех типов: В-Eu₂O₃, С-Eu₂O₃ и F-CeO₂, которые разделяют широкие гетерогенные области (F + С) и (В + С).

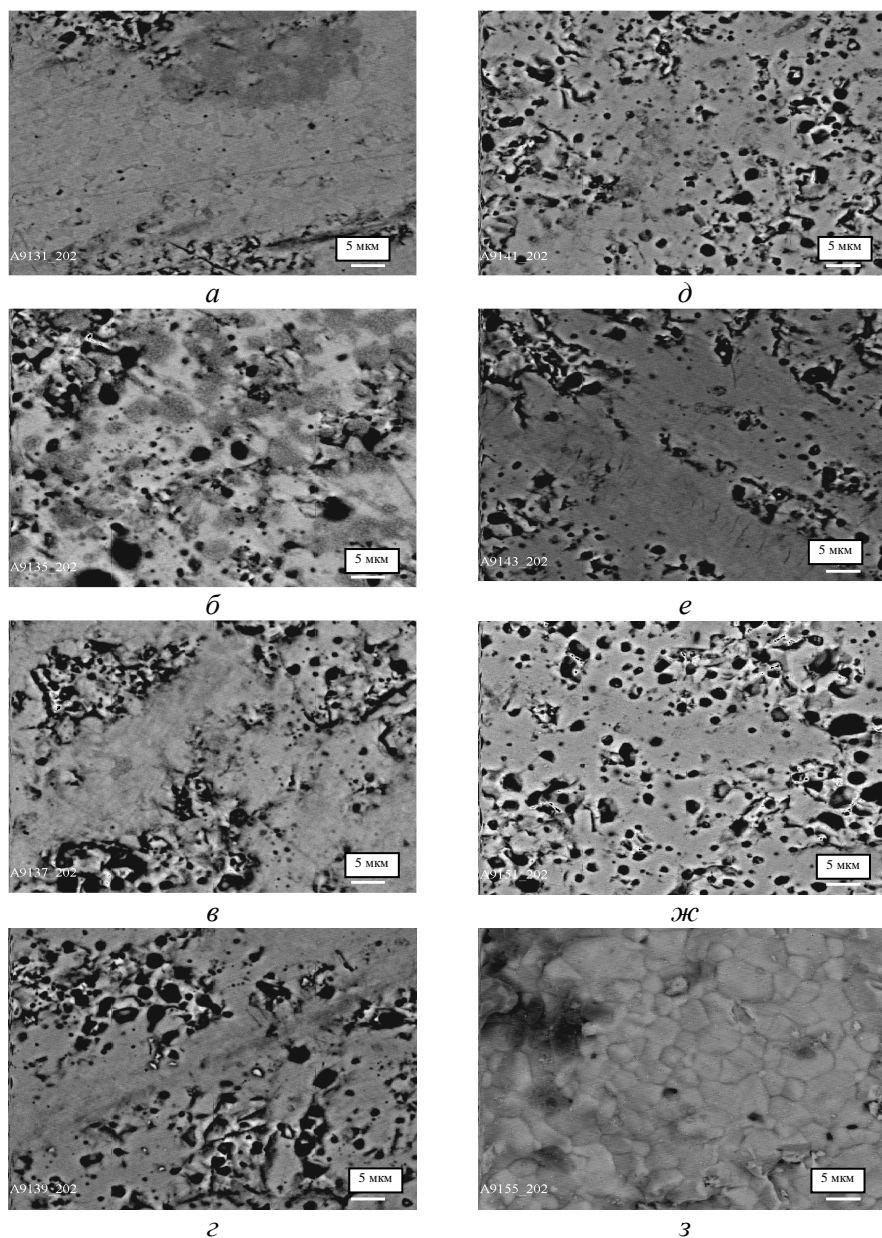


Рис. 3. Микроструктура образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ после обжига при $1500\text{ }^\circ\text{C}$: *a* — 4% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}96\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; светлая фаза — $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, серая фаза (включения) — $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, черная — поры; *б* — 10% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}90\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; *в* — 15% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}85\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ сл., ВЕИ, $\times 2000$; *г* — 20% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}80\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; *д* — 25% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}75\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, ВЕИ, $\times 2000$; *е* — 30% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}70\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл., ВЕИ, $\times 2000$; светлая фаза (текстурированные полосы) — $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, темная фаза — $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, черная — поры; *ж* — 40% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}60\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл., ВЕИ, $\times 2000$; *з* — 60% (мол.) $\text{CeO}_2\text{—}40\%$ (мол.) Eu_2O_3 , $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle \downarrow + \langle\text{F-CeO}_2\rangle \uparrow$, ВЕИ, $\times 2000$; на изломе — зерна $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$.

Работа выполнена при поддержке УНТЦ (грант AFOSR-STCU, P513, 2012-2014).

1. *Zhu D.* Development of advanced low conductivity thermal barrier coatings / D. Zhu and R. Miller // *Int. J. Appl. Ceram. Technology*. — 2004. — **1**, No. 1. — P. 86—94.
2. *Evans A. G.* Mechanisms controlling the durability of thermal barrier coatings // *Progress in Mater. Sci.* — 2001. — **46**. — P. 505—553.
3. *Maguire E.* Cathode materials for intermediate temperature SOFCs / [E. Maguire, B. Gharbage, F. M. B. Marques, J. A. Labrincha] // *Solid State Ionics*. — 2000. — **127**. — P. 329—335.
4. *Vassen R.* Conventional and new materials for thermal barrier coatings / R. Vassen, D. Stoeber // *Functional Gradient Materials and Surface Layers Prepared by Fine Particles Technology: NATO-ASI Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. — Dordrecht: Kluwer Academic Publishers. — 2001. — **16**. — P. 199—218.
5. *Ozawa M.* Effect of aging temperature on CeO₂ formation in homogeneous precipitation // *J. Mater. Sci.* — 2004. — **39**. — P. 4035—4036.
6. *Kharton V. V.* Ceria-based materials for solid oxide fuel cells / [V. V. Kharton, F. M. Figueiredo, L. Navarro et al.] // *Ibid.* — 2001. — **36**. — P. 1105—1117.
7. *Sato K.* Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics / K. Sato, H. Yugami, T. Hashida // *Ibid.* — 2004. — **39**. — P. 5765—5770.
8. *Ranløv J.* Comment on “The characterization of doped CeO₂ electrodes in solid oxide fuel cells” by B. G. Pound / J. Ranløv, F. W. Poulsen, M. Mogensen // *Solid State Ionics*. — 1993. — **61**. — P. 277—279.
9. *Chavan S. V.* Phase relations and lattice thermal expansion studies in the Ce_{0.50}RE_{0.50}O_{1.75} (RE = rare-earths) / S. V. Chavan, A. K. Tyagi // *Mater. Sci. and Engineering A*. — 2005. — **404**. — P. 57—63.
10. *Harrison P. G.* Chemical microengineering in Sol–Gel derived fluoride and lanthanide modified ceria materials / P. G. Harrison, A. Kelsall, and J. V. Wood // *J. Sol–Gel. Sci. Technol.* — 1998. — **13**. — P. 1049—1055.
11. *Bevan D. J. M.* Mixed oxides of the type MO₂ (Fluorite)-M₂O₃ / [D. J. M. Bevan, W. W. Barker, R. L. Martin, and T. C. Parks] // *Proc. of the Fourth conf. on Rare Earth Research, Phoenix, Ariz., 1964*. — New York, 1965. — **3**. — P. 441.
12. *Prabhakaran Sreekumari Anjana.* Microwave dielectric properties of (1-x) CeO_{2-x}RE₂O₃ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) (0 ≤ x ≤ 1) ceramics / [Prabhakaran Sreekumari Anjana, Tony Joseph, Mailadil Tomas Sebastian] // *J. of Alloys and Comp.* — 2010. — **490**. — P. 208—213.
13. *Stefano Maschio.* Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions / [Stefano Maschio, Eleonora Aneggi, Alessandro Trovarelli, Valter Sergo] // *Ceram. Internat.* — 2008. — **34**. — P. 1327—1333.
14. *Inaba H.* Ceria-based solid electrolytes / H. Inaba, H. Tagawa // *Solid State Ionics*. — 1996. — **83**. — P. 1—16.
15. *Godikemeiker M.* Electrochemical characteristics of cathodes in solid oxide fuel cells based on ceria electrolytes / M. Godikemeiker, K. Sasaki, and L. J. Guackler // *J. Electrochem. Soc.* — 1997. — **144**. — P. 1635—1646.
16. *By Shi Chen.* New opportunities for transparent ceramics / By Shi Chen and Yiquan Wu // *Amer. Ceram. Soc. Bull.* — 2013. — No. 2. — P. 32—37.
17. *Andrievskaya E. R.* Phase relation studies in the CeO₂—La₂O₃ system at 1100—1500 °C / [E. R. Andrievskaya, O. A. Kornienko, A. V. Sameljuk, Ali Sayir] // *J. of the European Ceram. Soc.* — 2011. — **31**, No. 7. — P. 1277—1283.
18. *Андрієвська Е. Р.* Фазові співвідношення в системі CeO₂—Sm₂O₃ при температурі 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корнієнко, В. С. Городов и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения*. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 17. — С. 25—29.

19. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °C / [О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера, И. С. Субота] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2013. — Вып. 22. — С. 3—9.
20. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Dy}_2\text{O}_3$ при температуре 1500 °C // Там же. — 2014. — Вып. 23. — С. 3—9.
21. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °C / [Е. Р. Андриевская, В. В. Гусаров, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк] // Сб. науч. тр. ОАО УкрНИИ огнеупоров имени А. С. Бережного, Харьков. — 2012. — № 112. — С. 133—140.
22. *Traverse J. P.* Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares. — Grenoble, 1971. — 150 p.
23. *Balaji P.* Phase relations, lattice thermal expansions in $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-x/2}$ systems and stabilization of cubic RE_2O_3 (RE: Eu, Sm) / [P. Balaji, V. Mandal, Grover, A. K. Tyagi] // Mater. Sci. and Engineering A. — 2006. — **430**. — P. 120—124.
24. *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 // J. of the Ceram. Soc. of Japan. — 2003. — **111**, No. 12. — P. 907—911.
25. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов:* (Справ.). Двойные системы. Ч. 3. — Л. : Наука, 1987. — Вып. 5. — С. 264.
26. *Kuto T.* Oxygen Ion conduction of fluorite-type $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2}$ (Ln = lanthanide Element) / T. Kuto, H. Obayashi // J. Electrochem. Soc. — 1975. — **122**. — P. 142—147.
27. *Hiroshi Yamamura.* Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $\text{Ln}_2\text{Ce}_2\text{O}_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb) / [Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma and Katsuhiro Nomura] // J. of the Ceram. Soc. of Japan. — 2003. — **111**, No. 12. — P. 902—906.
28. *Ashok Kumar Baral.* Ionic transport properties in nanocrystalline $\text{Ce}_{0.8}\text{A}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$ (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials / Ashok Kumar Baral, V. Sankaranarayanan // Nanoscale Res. Lett. — 2010. — **5**, is. 3. — P. 637—643.
29. *Masaki N. M.* ^{151}Eu -mössbauer spectroscopic and X-ray diffraction study of the $\text{Eu}_2(\text{Ce}_{1-x}\text{Zr}_x)_2\text{O}_7$ and $\text{LnEuZr}_2\text{O}_7$ (Ln = lanthanide) systems / [N. M. Masakia, A. Nakamura, F. Furuuchib, Y. Hinatsu] // J. of Phys. and Chem. of Solids. — 2005. — **66**. — P. 312—317.
30. *Pepin J. G.* Subsolvus phase relations in the systems $\text{CeO}_2\text{—RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE}_2\text{O}_3 = \text{C}$ -type rare earth sesquioxide) / J. G. Pepin, E. R. Vance, G. I. McCarthy // J. Solid. State. Chem. — 1981. — **38**, No. 3. — P. 360—367.
31. *Masaki N.* ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic study of the fluorite-type oxide solid solutions, $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Ce) ($0 \leq y \leq 1,0$) / [N. Masaki, N. R. D. Guillermo, H. Otake et al.] // Proc. of Mass and Charge Transport in Inorganic Materials: Fundamental to Devices, Techna Srl, 2000. — P. 1233—1240.
32. *Masaki N. M.* ^{151}Eu -Mössbauer spectroscopic and XRD study on some fluorite-type solid solution systems $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ (M = Zr, Hf, Ce) / [N. M. Masaki, H. Otake, A. Nakamura et al.] // Hyperfine Interact. — 2003. — (C). — P. 305—308.

Взаємодія оксидів церію та європію при температурі 1500 °C

О. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатирьова, О. А. Корнієнко, А. В. Самелюк,
І. С. Субота

Вперше за допомогою методів рентгенівського фазового аналізу, петрографії та електронної мікроскопії досліджено фазові рівноваги та структурні перетворення в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1500 °C у

всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі моноклінної (B), кубічної (C) модифікації Eu_2O_3 та кубічної із структурою типу флюориту (F) модифікації CeO_2 . Визначено границі розчинності та параметри елементарних комірок твердих розчинів.

Ключові слова: оксиди церію та європію, фазові рівноваги, діаграма стану, тверді розчини, параметри елементарних комірок, функціональна та конструкційна кераміка.

Interaction of the ceria with europia at temperature 1500 °C

E. R. Andrievskaya, J. D. Bogatyryova, O. A. Kornienko,
A. V. Sameljuk, I. S. Subota

Phase equilibria and structural transformations in the binary CeO_2 — Eu_2O_3 system at 1500 °C were studied by X-ray diffraction, petrography and electron microscopy in the overall concentration range. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on monoclinic (B) modification of Eu_2O_3 , cubic (C) modification of Eu_2O_3 and cubic modification of CeO_2 with fluorite-type structure (F). The lattice parameters of the unit cells and the boundaries of the homogeneity fields for solid solutions were determined.

Keywords: ceria, europia, phase equilibria, phase diagram, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional and structural materials.