

Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 600 °С

Е. Р. Андриевская^{1,2}, Ж. Д. Богатырева³, О. А. Корниенко¹,
А. В. Самелюк¹, И. С. Субота², Ю. В. Юрченко¹

¹Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН
Украины, Киев, e-mail: er.andrievskaya@gmail.com

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 600 °С во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе кубической (С) модификации 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, твердые растворы, параметры элементарных ячеек, микроструктура, функциональная и конструкционная керамика.

Система $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ является перспективной для создания материалов твердых электролитов топливных элементов, работающих при средних и умеренных температурах (600—800 °С), высокотемпературной конструкционной керамики (теплозащитных покрытий, составных частей ядерных реакторов), биоинертных керамических материалов для медицинской диагностики, имплантатов, оптоэлектроники и лазерной техники [1—17]. Кроме того, эта система может быть широко использована в ядерной энергетике для разработки безопасных и надежных технологий утилизации отходов атомной промышленности. В качестве инертной матрицы для иммобилизации плутония и фиксации трансурановых элементов, поскольку обладает высокой термодинамической стабильностью, необходимыми теплофизическими свойствами (низкие теплопроводность и коэффициент термического расширения), повышенными механическими характеристиками, не претерпевает фазовых превращений, устойчива к агрессивному воздействию высоких температур и радиации [18]. Высокая ионная проводимость, каталитическая активность парциального окисления метана твердых растворов на основе оксида церия в сочетании с низкой энергией активации позволяют использовать твердые электролиты и аноды на основе CeO_2 не только в твердооксидных топливных элементах, но и в других электрохимических устройствах — электролизерах и датчиках. Снижение рабочей температуры до 600—800 °С значительно увеличивает

© Е. Р. Андриевская, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корниенко, А. В. Самелюк,
И. С. Субота, Ю. В. Юрченко, 2015

срок службы материалов. Комплексное легирование CeO_2 оксидами редкоземельных элементов дает возможность расширить область гомогенности твердых растворов на основе оксида церия и увеличить их механическую прочность.

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

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 [19—25]. Сведения о фазовых равновесиях и свойствах фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 противоречивы [18, 26—34]. В работах [28, 33] методом рентгенофазового анализа (РФА) исследовано взаимодействие CeO_2 и Eu_2O_3 при комнатной температуре. Образцы синтезировали при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе твердофазным спеканием исходных оксидов, полученных предварительным разложением нитратов при $500\text{ }^\circ\text{C}$. Обнаружены два типа ограниченных твердых растворов на основе исходных компонентов, кристаллизующихся в кубической структуре (типа флюорита и Ti_2O_3) [33]. Взаимодействие фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 исследовали также в работах [18, 29—31]. 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 C- Eu_2O_3 — от 40 до 100% (мол.) Eu_2O_3 . Параметр a элементарных ячеек твердых растворов изменяется 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, диаграмма состояния не построена [18]. Наиболее достоверные данные о взаимодействии фаз и элементы диаграммы состояния системы CeO_2 — Eu_2O_3 при температурах $1100, 1500\text{ }^\circ\text{C}$ представлены в работах [34, 35]. Установлено, что в системе CeO_2 — Eu_2O_3 при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ 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). Растворимость Eu_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет ~20% (мол.) при $1500\text{ }^\circ\text{C}$ (170 ч).

Некоторые физические характеристики образующихся фаз в системе CeO_2 — Eu_2O_3 определены в работах [18, 31, 32, 36, 37]. Коэффициенты термического расширения $\alpha_a \cdot 10^6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ твердых растворов ряда составов $\text{Ce}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{2-x/2}$, 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 [18]. Значения диэлектрической проницаемости ϵ_∞ твердого раствора состава $\text{Ce}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{2,8}$ при температурах $300, 400, 500$ и $550\text{ }^\circ\text{C}$ равны $6,09; 7,91; 13,12$ и $19,64$ соответственно [36]. Согласно данным работы [36], 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 $\text{Ce}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ равны $12,68 \cdot 10^6$ и $12,61 \cdot 10^6\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ соответственно [32].

В настоящей работе впервые изучено взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 600 °С во всем интервале концентраций.

В качестве исходных веществ использовали церий азотнокислый $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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 °С в течение 2 ч. Порошки прессовали в таблетки диаметром 5 и высотой 4 мм под давлением 10 МПа. Термообработку образцов проводили в печи с нагревателями Н23У5Т (фехраль) при 600 °С (33 061 ч) на воздухе. Скорость подъема температуры составляла 3,5 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 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. Для определения фазового состава использовали базу данных Международного комитета порошковых стандартов (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Кристаллооптические характеристики фаз с точностью $\pm 0,02$ 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.

Микроструктуры изучали на нетравленных шлифах и изломах обожженных образцов, которые предварительно подвергали ультразвуковой очистке в ацетоне и напыляли на них слой золота. Локальный рентгено-спектральный анализ (ЛРСА) проводили на установках Superprobe-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) и JUMP-9500 F (Oxford Instruments) с Оже-микромикроанализатором и рентгеновским спектрометром INCA в обратно (BEI, COMPO) и во вторично отраженных электронах (SEI).

Состав образцов контролировали с помощью спектрального и химического анализов выборочно.

Для определения размера частиц (область когерентного рассеяния) твердых растворов образующихся фаз использовали формулу Шеррера

$$D = 0,89\lambda / \cos \theta \cdot \beta,$$

где λ — длина волны излучения; θ — угол дифракции; β — истинное физическое уширение линий рабочего образца.

Изучение твердофазного взаимодействия CeO_2 (тип флюорита, F) и Eu_2O_3 (кубическая модификация, C) при температуре 600 °С показало, что в системе CeO_2 — Eu_2O_3 образуются два типа твердых растворов: на основе кубических модификаций F- CeO_2 и C- Eu_2O_3 , которые разделены двухфазным полем (F + C) (рис. 1). Исходный химический и фазовый составы образцов, обожженных при 600 °С, параметры элементарных ячеек фаз, находящихся в равновесии при заданной температуре, приведены в табл. 1.

Границы областей гомогенности твердых растворов на основе F- CeO_2 и C- Eu_2O_3 определены составами, содержащими 10—15 и 97—98% (мол.) Eu_2O_3 соответственно (табл. 1).

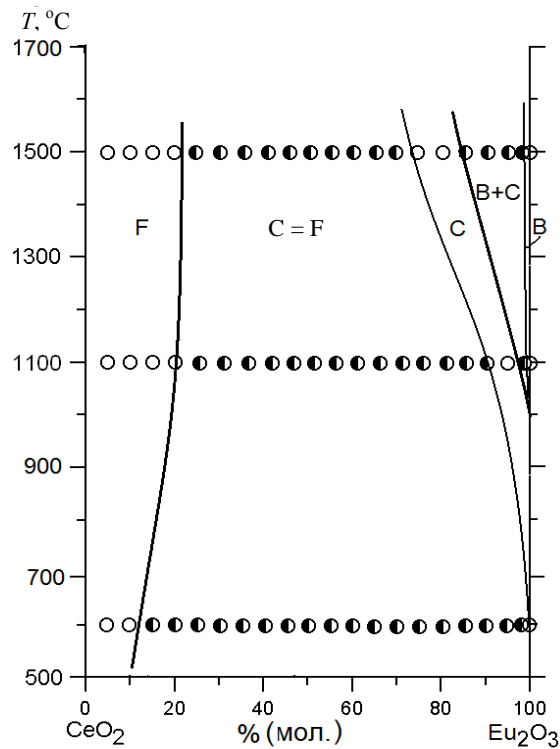


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе CeO_2 — Eu_2O_3 при 600—1500 °С: \circ — однофазные; \square — двухфазные образцы.

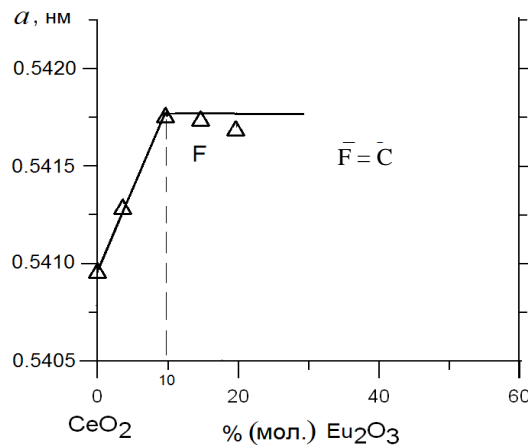


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F-CeO_2 (Δ) в системе CeO_2 — Eu_2O_3 после обжига образцов при 600 °С.

Для твердых растворов со структурой типа флюорита с увеличением содержания оксида европия размеры кристаллов F-CeO_2 при 600 °С уменьшаются от 81 до 54 нм (табл. 2). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F-CeO_2 представлена на рис. 2.

Т а б л и ц а 1. Исходный химический и фазовый составы, параметры элементарных ячеек фаз системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ после обжига образцов при $600\text{ }^\circ\text{C}$, 33 061 ч (по данным РФА, петрографии и электронной микроскопии)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав*	Параметр a элементарных ячеек фаз, $\pm 0,0002$ нм	
CeO_2	Eu_2O_3		<F>	<C>
0	100	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0837
1	99	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0838
2	98	<C-Eu ₂ O ₃ >	—	1,0821
3	97	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0846
4	96	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0847
5	95	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > сл. незнач.	—	1,0840
10	90	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0840
15	85	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > сл.	0,5420	1,0840
20	80	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ > сл. ↑	0,5422	1,0844
25	75	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ > сл.	—	1,0833
30	70	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ >	0,5420	1,0840
35	65	<C-Eu ₂ O ₃ > + <F-CeO ₂ >	0,5416	1,0828
40	60	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ > ↑	0,5416	1,0842
45	55	<C-Eu ₂ O ₃ > осн. + <F-CeO ₂ >	0,5414	1,0840
50	50	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ >	0,5416	1,0829
55	45	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ > ↑	0,5410	1,0821
60	40	<C-Eu ₂ O ₃ > ↓ + <F-CeO ₂ > ↑	0,5414	1,0829
65	35	<F-CeO ₂ > ↑ + <C-Eu ₂ O ₃ > ↓↓	0,5415	1,0827
70	30	<F-CeO ₂ > + <C-Eu ₂ O ₃ >	0,5416	1,0832
75	25	<F-CeO ₂ > осн. + <C-Eu ₂ O ₃ > сл.	0,5411	1,0821
80	20	<F-CeO ₂ > осн. + <C-Eu ₂ O ₃ > сл. ↓↓	0,5414	1,0828
85	15	<F-CeO ₂ > осн. + <C-Eu ₂ O ₃ > сл. ↓↓↓	0,5422	1,0820
90	10	<F-CeO ₂ > осн.	0,5410	—
95	5	<F-CeO ₂ >	0,5410	—
0	100	<F-CeO ₂ >	0,5409	—

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

Из полученных данных следует, что растворимость Eu_2O_3 в F-модификации CeO_2 составляет ~10% (мол.) при $600\text{ }^\circ\text{C}$ (33 061 ч). Параметр a элементарной ячейки увеличивается от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до

Т а б л и ц а 2. Размеры кристаллитов твердых растворов на основе F-CeO₂ в системе CeO₂—Eu₂O₃ в интервале температур 600—1500 °С (по данным РФА)

Состав твердого раствора, мол. доля	Размер кристаллитов после обжига образцов, нм		
	600 °С (33 061 ч)	1100 °С (16 800 ч)	1500 °С (170 ч)
Ce _{0,95} Eu _{0,05} O _{1,95}	81	65	54
Ce _{0,9} Eu _{0,1} O _{1,925}	81	65	44
Ce _{0,85} Eu _{0,15} O _{1,9}	54	54	41

0,5422 нм для двухфазного образца (F + C), содержащего 15% (мол.) Eu₂O₃ (табл. 1). Предельная растворимость F-CeO₂ в C-модификации Eu₂O₃ составляет ~3% (мол.) при 600 °С (33 061 ч). Параметр *a* элементарной ячейки C-фазы увеличивается от 1,0837 нм для чистого Eu₂O₃ до 1,0846 нм для двухфазного образца (F + C) с содержанием 97% (мол.) Eu₂O₃ (табл. 1).

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образующихся фаз в системе CeO₂—Eu₂O₃ при температуре 600 °С представлены на рис. 3. Несмотря на длительную выдержку (33 061 ч) при 600 °С, получить плотноспеченные образцы не удалось. Микроструктуру изучали на шлифах с практически неполированной поверхности. В результате образцы по морфологии и текстуре существенно отличаются от изученных ранее, полученных при более высоких температурах (1100, 1500 °С) [34, 35]. Согласно данным петрографии, в образцах составов 1% (мол.) CeO₂—99% (мол.) Eu₂O₃ и 2% (мол.) CeO₂—98% (мол.) Eu₂O₃ существует одна изотропная пористая фаза бледно-желтого цвета, которая принадлежит C-Eu₂O₃, что подтверждено данными РФА и электронной микроскопии (табл. 1). Характерные микроструктуры для однофазной области <C-Eu₂O₃> представлены на рис. 3, *а, б*. Полиэдрические зерна кубической (C) модификации оксида европия присутствуют в виде пластинок различного размера (0,8—11,7 мкм). Рост зерна происходит путем перекристаллизации в твердой фазе. Следы другой изотропной фазы <F-CeO₂> с более высоким показателем преломления, чем у <C-Eu₂O₃>, зафиксированы в образце состава 3% (мол.) CeO₂—97% (мол.) Eu₂O₃.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в обратно отраженных электронах (ВЕИ), наблюдаются две структурные составляющие: <C-Eu₂O₃> — светлая фаза (матрица) и <F-CeO₂> — темная фаза (рис. 3, *в*). Следует обратить внимание на то, что цвет фаз в обратно отраженных электронах, по данным электронной микроскопии, и в проходящем поляризованном свете — по данным петрографии, изменяется: темные тона становятся светлыми, а светлые — темными. Микроструктуры двухфазных образцов с содержанием 4—45% (мол.) CeO₂, в которых основной фазой является <C-Eu₂O₃>, показаны на рис. 3, *г—е*. При дальнейшем увеличении концентрации оксида церия количество фазы <C-Eu₂O₃> уменьшается, возрастает содержание фазы <F-CeO₂> (рис. 3, *ж, з*). В образцах с 75—85% (мол.) CeO₂ основная фаза представлена <F-CeO₂> (табл. 1).

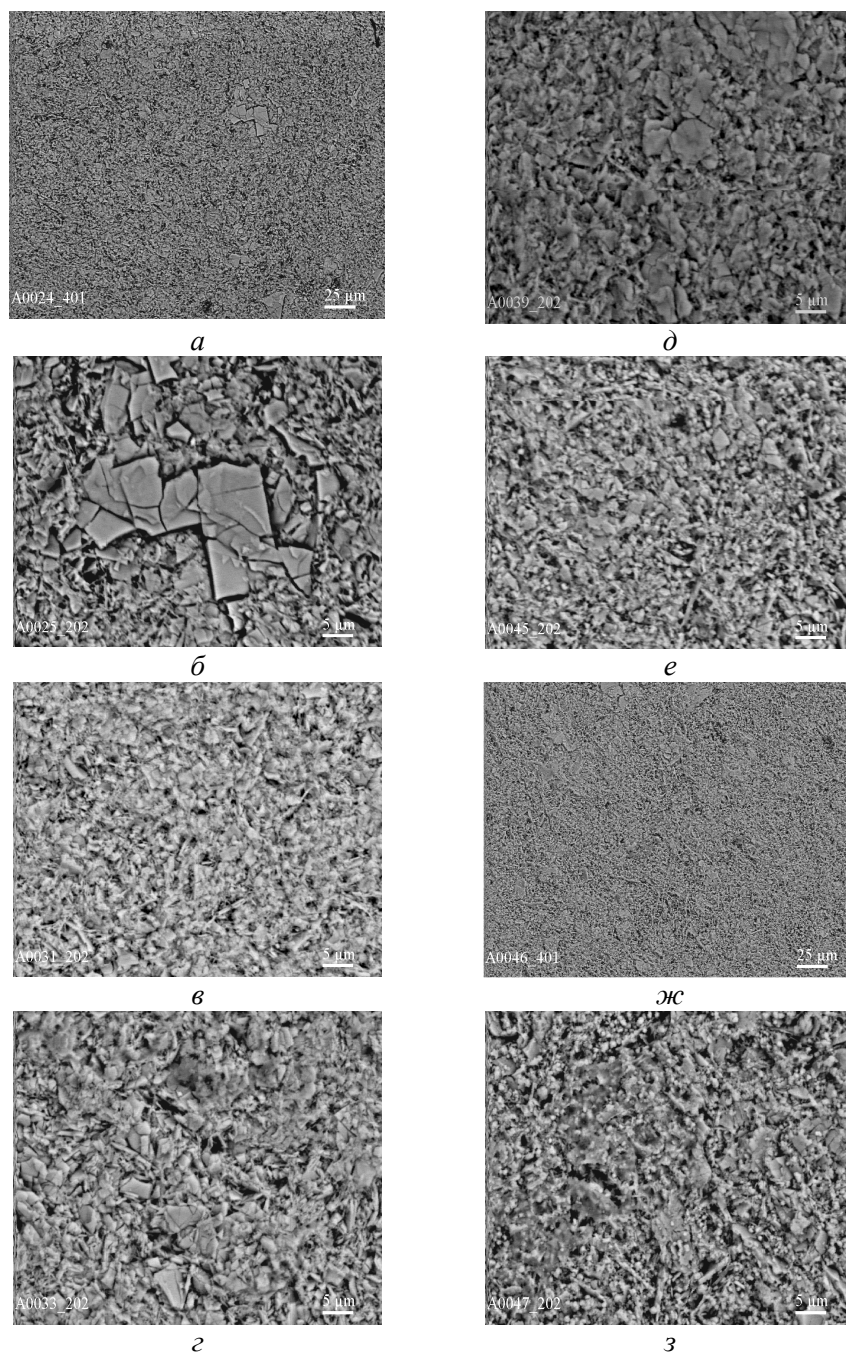


Рис. 3. Микроструктура образцов системы $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ (% (мол.)) после обжига при $600\text{ }^\circ\text{C}$: *a* — $1\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, BEI, $\times 400$; *б* — $1\text{CeO}_2\text{—}99\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, BEI, $\times 2000$; *в* — $3\text{CeO}_2\text{—}97\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл., BEI, $\times 2000$; светлая фаза (матрица) — $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$, темная фаза (включения) — $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, черная — поры; *г* — $4\text{CeO}_2\text{—}96\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл., BEI, $\times 2000$; *д* — $20\text{CeO}_2\text{—}80\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ сл. \uparrow , BEI, $\times 2000$; *е* — $45\text{CeO}_2\text{—}55\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ осн. + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, BEI, $\times 2000$; *ж* — $50\text{CeO}_2\text{—}50\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle\downarrow$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, BEI, $\times 400$; *з* — $50\text{CeO}_2\text{—}5\text{Eu}_2\text{O}_3$, $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle\downarrow$ + $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$, BEI, $\times 2000$.

Таким образом, изучены фазовые соотношения в системе $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ при температуре 600 °С.

Установлено, что для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов двух типов: С- Eu_2O_3 и F- CeO_2 , которые разделяет широкая гетерогенная область F + С.

Растворимость Eu_2O_3 в кубической модификации F- CeO_2 при температуре 600 °С составляет 10% (мол.). Параметр a элементарной ячейки увеличивается от 0,5409 нм для чистого CeO_2 до 0,5422 нм для предельного состава твердого раствора.

Предельная растворимость F- CeO_2 в С-модификации Eu_2O_3 составляет ~3% (мол.). Параметр a элементарной ячейки С-фазы увеличивается от 1,0837 нм для чистого Eu_2O_3 до 1,0846 нм для двухфазного образца (F + С), содержащего 97% (мол.) Eu_2O_3 .

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.* Mechanizms 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. Stoever // *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 CeO_2 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 CeO_2 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 $\text{Ce}_{0.50}\text{RE}_{0.50}\text{O}_{1.75}$ (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 MO_2 (Fluorite)— M_2O_3 / [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) $\text{CeO}_{2-x}\text{RE}_2\text{O}_3$ (RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) 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 Sergio] // *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. *Pikalova E. Yu.* CeO₂ based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices / [E. Yu. Pikalova, A. A. Murashkina, V. I. Maragou et al.] // *Internat. J. of Hydrogen Energy.* — 2011. — **36**. — P. 6175—6183.
 18. *Mandal Balaji P.* Phase relations, lattice thermal expansions in Ce_{1-x}Sm_xO_{2-x/2} systems and stabilization of cubic RE₂O₃ (RE: Eu, Sm) / [P. Balaji Mandal, V. Grover, A. K. Tyagi] // *Mater. Sci. and Engineering A.* — 2006. — **430**. — P. 120—124.
 19. *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.
 20. *Андрієвська Е. Р.* Фазовые соотношения в системе CeO₂—Sm₂O₃ при температуре 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корниенко, В. С. Городов и др.] // *Современные проблемы физического материаловедения.* — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2008. — Вып. 17. — С. 25—29.
 21. *Корниенко О. А.* Фазовые соотношения в системе CeO₂—Yb₂O₃ при температуре 1500 °C / [О. А. Корниенко, Е. Р. Андрієвська, А. А. Макудера, И. С. Субота] // Там же. — 2013. — Вып. 22. — С. 3—9.
 22. *Корниенко О. А.* Фазовые соотношения в системе CeO₂—Dy₂O₃ при температуре 1500 °C // Там же. — 2014. — Вып. 23. — С. 3—9.
 23. *Корниенко О. А.* Фазовые соотношения в системе CeO₂—Dy₂O₃ при температуре 1100 °C // Там же. — 2015. — Вып. 24. — С. 3—9.
 24. *Андрієвська Е. Р.* Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °C / [Е. Р. Андрієвська, 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.
 25. *Андрієвська Е. Р.* Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °C / [Е. Р. Андрієвська, О. А. Корниенко, А. А. Макудера, А. В. Самелюк, Л. Н. Спасенова] // Там же. — 2013. — № 113. — С. 156—163.
 26. *Traverse J. P.* Etude du Polymorphisme des Sesquioxides de Terres Rares. — Grenoble, 1971. — 150 p.
 27. *Hiroshi Yamamura.* AC conductivity for Eu₂Zr₂O₇ and La₂Ce₂O₇ with pyrochlore-type composition / Hiroshi Yamamura, Hanako Nishino, Katsuyoshi Kakinuma // *J. of the Ceram. Soc. of Japan.* — 2003. — **111**, No. 12. — P. 907—911.
 28. *Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов:* (Справ.). Двойные системы. Ч. 3. — Л. : Наука, 1987. — Вып. 5. — С. 264.
 29. *Kuto T.* Oxygen ion conduction of fluorite-type Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} (Ln = lanthanide element) / T. Kuto, H. Obayashi // *J. Electrochem. Soc.* — 1975. — **122**. — P. 142—147.
 30. *Hiroshi Yamamura.* Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, Ln₂Ce₂O₇ (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.
 31. *Ashok Kumar Baral.* Ionic transport properties in nanocrystalline Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-δ} (with A = Eu, Gd, Dy, and Ho) materials / Ashok Kumar Baral, V. Sankaranarayanan // *Nanoscale Res. Lett.* — 2010. — **5**, is. 3. — P. 637—643.

32. Masakia N. M. ¹⁵¹Eu-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.
33. Pepin J. G. Subsolidus 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.
34. Андриєвська Е. Р. Взаємодія оксидів церія та європію при температурі 1500 °С / [Е. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корнієнко и др.] // Современные проблемы физического материаловедения. — К. : Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. — 2014. — Вып. 23. — С. 19—27.
35. Андриєвська Е. Р. Взаємодія оксидів церія та європію при температурі 1100 °С / [Е. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корнієнко и др.] // Сб. науч. тр. ОАО УкрНИИ огнеупоров имени А. С. Бережного. — Харьков. — 2015. — № 115. — С. 99—109.
36. Masaki N. ¹⁵¹Eu-mössbauer spectroscopic study of the fluorite-type oxide solid solutions, $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Ce}$) ($0 \leq y \leq 1,0$) / [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.
37. Masaki N. M. ¹⁵¹Eu-mössbauer spectroscopic and XRD study on some fluorite-type solid solution systems $\text{Eu}_y\text{M}_{1-y}\text{O}_{2-y/2}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Ce}$) / [N. M. Masaki, H. Otake, A. Nakamura et al.] // Hyperfine Interact. — 2003. — (C). — P. 305—308.

Взаємодія оксидів церію та європію при температурі 600 °С

О. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корнієнко, А. В. Самелюк,
І. С. Субота, Ю. В. Юрченко

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 600 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі кубічної (С) модифікацій Eu_2O_3 та кубічної зі структурою типу флюориту (F) модифікації CeO_2 . Визначено границі розчинності та параметри елементарних комірок твердих розчинів.

Ключові слова: оксид церію, оксид європію, фазові рівноваги, тверді розчини, параметри елементарних комірок, мікроструктура, функціональна та конструкційна кераміка.

Interaction of the ceria with europia at temperature 600 °C

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

Phase equilibria and structural transformations in the binary $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$ system at 600 °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 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, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, microstructure, functional and structural materials.