

## Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 600 °С

Е. Р. Андриевская<sup>1,2</sup>, Ж. Д. Богатырева<sup>3</sup>, О. А. Корниенко<sup>1</sup>,  
А. В. Самелюк<sup>1</sup>, И. С. Субота<sup>2</sup>, Ю. В. Юрченко<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины "Киевский  
политехнический институт"

<sup>3</sup>Физико-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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и кубической со структурой типа флюорита (F) модификации  $\text{CeO}_2$ . 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  $\text{CeO}_2$  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  $\text{CeO}_2$  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 полупрозрачными оксидами редкоземельных элементов ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ): лантана, самария, иттербия, диспрозия и эрбия изучены достаточно надежно [19—25]. Сведения о фазовых равновесиях и свойствах фаз в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  противоречивы [18, 26—34]. В работах [28, 33] методом рентгенофазового анализа (РФА) исследовано взаимодействие  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) [33]. Взаимодействие фаз в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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- $\text{CeO}_2$  — в интервале концентраций от чистого  $\text{CeO}_2$  до 40% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  — от 40 до 100% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Параметр  $a$  элементарных ячеек твердых растворов изменяется от  $0,5411\text{ нм}$  для чистого  $\text{CeO}_2$  до  $0,5441\text{ нм}$  для состава с 40% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и от  $1,0885\text{ нм}$  для состава с 45% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  до  $1,0868\text{ нм}$  для чистого  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Двухфазная область в системе не обнаружена, диаграмма состояния не построена [18]. Наиболее достоверные данные о взаимодействии фаз и элементы диаграммы состояния системы  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при температурах  $1100, 1500\text{ }^\circ\text{C}$  представлены в работах [34, 35]. Установлено, что в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  образуются твердые растворы трех типов: на основе кубических модификаций F- $\text{CeO}_2$  и C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и моноклинной модификации B- $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , которые разделены двухфазными полями (F + C и C + B). Растворимость  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет ~20% (мол.) при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  (170 ч).

Некоторые физические характеристики образующихся фаз в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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  $\epsilon_\infty$  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  $\sigma$  при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  —  $1,39 \cdot 10^{-4}\text{ См/см}$ , проводимость зерен  $\sigma_{\text{gi}}$  и границ зерен  $\sigma_{\text{gb}}$  —  $3,45 \cdot 10^{-4}$  и  $4,4 \cdot 10^{-4}\text{ См/см}$  соответственно. Коэффициенты термического расширения  $\alpha_a$  ( $0$ — $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) чистого  $\text{CeO}_2$  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,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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 прокаливании 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 ( $\text{CuK}_\alpha$ -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 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-микроматризатором 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  $\lambda$  — длина волны излучения;  $\theta$  — угол дифракции;  $\beta$  — истинное физическое уширение линий рабочего образца.

Изучение твердофазного взаимодействия  $\text{CeO}_2$  (тип флюорита, F) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (кубическая модификация, C) при температуре 600 °С показало, что в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  образуются два типа твердых растворов: на основе кубических модификаций F- $\text{CeO}_2$  и C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 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- $\text{CeO}_2$  и C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  определены составами, содержащими 10—15 и 97—98% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  соответственно (табл. 1).

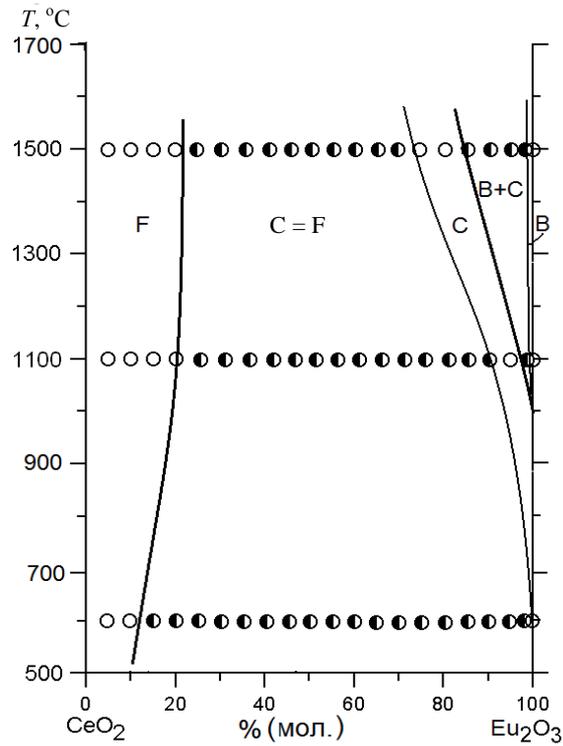


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$  при 600—1500 °С:  $\circ$  — однофазные;  $\square$  — двухфазные образцы.

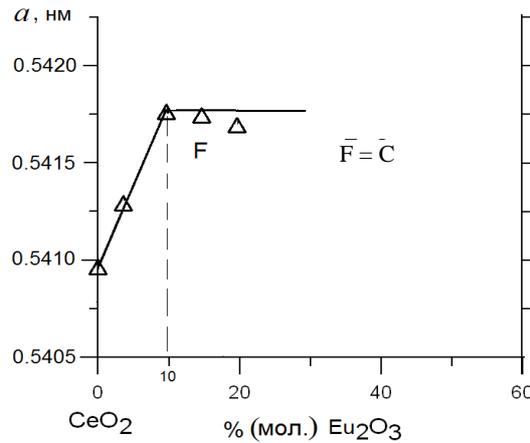


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе  $\text{F-CeO}_2$  ( $\Delta$ ) в системе  $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при 600 °С.

Для твердых растворов со структурой типа флюорита с увеличением содержания оксида европия размеры кристаллов  $\text{F-CeO}_2$  при 600 °С уменьшаются от 81 до 54 нм (табл. 2). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе  $\text{F-CeO}_2$  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 °С, 33 061 ч (по данным РФА, петрографии и электронной микроскопии)

Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав*	Параметр <i>a</i> элементарных ячеек фаз, ±0,0002 нм	
$\text{CeO}_2$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$		<F>	<C>
0	100	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	—	1,0837
1	99	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	—	1,0838
2	98	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	—	1,0821
3	97	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> > сл.	—	1,0846
4	96	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + <F-CeO <sub>2</sub> > сл.	—	1,0847
5	95	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> > сл. незнач.	—	1,0840
10	90	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + <F-CeO <sub>2</sub> > сл.	—	1,0840
15	85	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> > сл.	0,5420	1,0840
20	80	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + <F-CeO <sub>2</sub> > сл. ↑	0,5422	1,0844
25	75	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> > сл.	—	1,0833
30	70	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> >	0,5420	1,0840
35	65	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > + <F-CeO <sub>2</sub> >	0,5416	1,0828
40	60	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >↓ + <F-CeO <sub>2</sub> >↑	0,5416	1,0842
45	55	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > осн. + <F-CeO <sub>2</sub> >	0,5414	1,0840
50	50	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >↓ + <F-CeO <sub>2</sub> >	0,5416	1,0829
55	45	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >↓ + <F-CeO <sub>2</sub> >↑	0,5410	1,0821
60	40	<C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >↓ + <F-CeO <sub>2</sub> >↑	0,5414	1,0829
65	35	<F-CeO <sub>2</sub> >↑ + <C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >↓↓	0,5415	1,0827
70	30	<F-CeO <sub>2</sub> > + <C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> >	0,5416	1,0832
75	25	<F-CeO <sub>2</sub> > осн. + <C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > сл.	0,5411	1,0821
80	20	<F-CeO <sub>2</sub> > осн. + <C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > сл.↓↓	0,5414	1,0828
85	15	<F-CeO <sub>2</sub> > осн. + <C-Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > сл.↓↓↓	0,5422	1,0820
90	10	<F-CeO <sub>2</sub> > осн.	0,5410	—
95	5	<F-CeO <sub>2</sub> >	0,5410	—
0	100	<F-CeO <sub>2</sub> >	0,5409	—

\*Обозначения фаз: <B> — твердые растворы на основе моноклинной модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; <C> — твердые растворы на основе кубической модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ; <F> — твердые растворы на основе кубической модификации со структурой типа флюорита  $\text{CeO}_2$ ; осн. — фаза, составляющая основу; сл. — следы фазы; ↑, ↓ — содержание фазы, соответственно, увеличивается и уменьшается.

Из полученных данных следует, что растворимость  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет ~10% (мол.) при 600 °С (33 061 ч). Параметр *a* элементарной ячейки увеличивается от 0,5409 нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до

**Т а б л и ц а 2. Размеры кристаллитов твердых растворов на основе F-CeO<sub>2</sub> в системе CeO<sub>2</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 <sub>0,95</sub> Eu <sub>0,05</sub> O <sub>1,95</sub>	81	65	54
Ce <sub>0,9</sub> Eu <sub>0,1</sub> O <sub>1,925</sub>	81	65	44
Ce <sub>0,85</sub> Eu <sub>0,15</sub> O <sub>1,9</sub>	54	54	41

0,5422 нм для двухфазного образца (F + C), содержащего 15% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1). Предельная растворимость F-CeO<sub>2</sub> в C-модификации Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляет ~3% (мол.) при 600 °С (33 061 ч). Параметр *a* элементарной ячейки C-фазы увеличивается от 1,0837 нм для чистого Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1,0846 нм для двухфазного образца (F + C) с содержанием 97% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (табл. 1).

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образующихся фаз в системе CeO<sub>2</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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.) CeO<sub>2</sub>—99% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 2% (мол.) CeO<sub>2</sub>—98% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> существует одна изотропная пористая фаза бледно-желтого цвета, которая принадлежит C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждено данными РФА и электронной микроскопии (табл. 1). Характерные микроструктуры для однофазной области <C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> представлены на рис. 3, *а, б*. Полиэдрические зерна кубической (C) модификации оксида европия присутствуют в виде пластин различного размера (0,8—11,7 мкм). Рост зерна происходит путем перекристаллизации в твердой фазе. Следы другой изотропной фазы <F-CeO<sub>2</sub>> с более высоким показателем преломления, чем у <C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>, зафиксированы в образце состава 3% (мол.) CeO<sub>2</sub>—97% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в обратно отраженных электронах (ВЕИ), наблюдаются две структурные составляющие: <C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> — светлая фаза (матрица) и <F-CeO<sub>2</sub>> — 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.) CeO<sub>2</sub>, в которых основной фазой является <C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>>, показаны на рис. 3, *г—е*. При дальнейшем увеличении концентрации оксида церия количество фазы <C-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>> уменьшается, возрастает содержание фазы <F-CeO<sub>2</sub>> (рис. 3, *ж, з*). В образцах с 75—85% (мол.) CeO<sub>2</sub> основная фаза представлена <F-CeO<sub>2</sub>> (табл. 1).

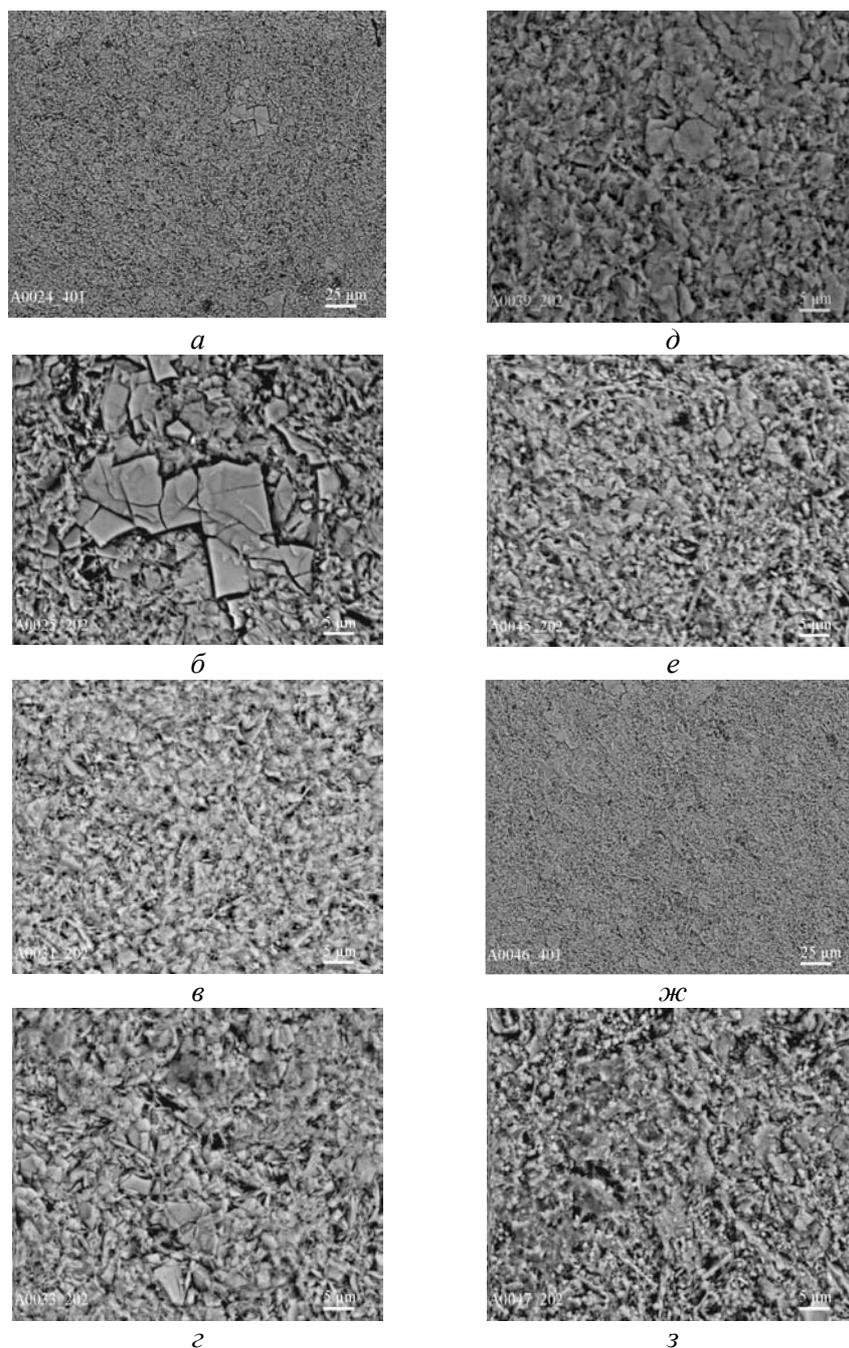


Рис. 3. Микроструктура образцов системы  $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$  (% (мол.)) после обжига при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ : *a* —  $1\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕИ,  $\times 400$ ; *б* —  $1\text{CeO}_2\text{—}99\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕИ,  $\times 2000$ ; *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., ВЕИ,  $\times 2000$ ; 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., ВЕИ,  $\times 2000$ ; *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.  $\uparrow$ , ВЕИ,  $\times 2000$ ; *е* —  $45\text{CeO}_2\text{—}55\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ , ВЕИ,  $\times 2000$ ; *ж* —  $50\text{CeO}_2\text{—}50\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle\downarrow$  +  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ , ВЕИ,  $\times 400$ ; *з* —  $50\text{CeO}_2\text{—}5\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle\downarrow$  +  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$ , ВЕИ,  $\times 2000$ .

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- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и F- $\text{CeO}_2$ , которые разделяет широкая гетерогенная область F + С.

Растворимость  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в кубической модификации F- $\text{CeO}_2$  при температуре 600 °С составляет 10% (мол.). Параметр  $a$  элементарной ячейки увеличивается от 0,5409 нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до 0,5422 нм для предельного состава твердого раствора.

Предельная растворимость F- $\text{CeO}_2$  в С-модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  составляет ~3% (мол.). Параметр  $a$  элементарной ячейки С-фазы увеличивается от 1,0837 нм для чистого  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  до 1,0846 нм для двухфазного образца (F + С), содержащего 97% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

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  $\text{CeO}_2$  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  $\text{CeO}_2$  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  $\text{MO}_2$  (Fluorite)— $\text{M}_2\text{O}_3$  / [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. CeO<sub>2</sub> 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<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> systems and stabilization of cubic RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 CeO<sub>2</sub>—La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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. 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. 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 CeO<sub>2</sub>—Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °C / [О. А. Корниенко, Е. Р. Андриевская, А. А. Макудера, И. С. Субота] // Там же. — 2013. — Вып. 22. — С. 3—9.
  22. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе CeO<sub>2</sub>—Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °C // Там же. — 2014. — Вып. 23. — С. 3—9.
  23. Корниенко О. А. Фазовые соотношения в системе CeO<sub>2</sub>—Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1100 °C // Там же. — 2015. — Вып. 24. — С. 3—9.
  24. 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.
  25. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1100 °C / [Е. Р. Андриевская, 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 Eu<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and La<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 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<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> (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, Ln<sub>2</sub>Ce<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (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<sub>0.8</sub>A<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> (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. <sup>151</sup>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.
33. Pepin J. G. Subsolidus phase relations in the systems  $\text{CeO}_2\text{—RE}_2\text{O}_3$  ( $\text{RE}_2\text{O}_3$  = 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 і європію при температурі 1500 °С / [Е. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корнієнко і др.] // Сучасні проблеми фізичного матеріалознавства. — К. : Ін-т пробл. матеріалознавства НАН України. — 2014. — Вип. 23. — С. 19—27.
35. Андриєвська Е. Р. Взаємодія оксидів церія і європію при температурі 1100 °С / [Е. Р. Андриєвська, Ж. Д. Богатырева, О. А. Корнієнко і др.] // Сб. науч. тр. ОАО УкрНИИ огнеупоров имени А. С. Бережного. — Харьков. — 2015. — № 115. — С. 99—109.
36. Masaki N. <sup>151</sup>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.
37. Masaki N. M. <sup>151</sup>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 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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  та кубічної зі структурою типу флюориту (F) модифікації  $\text{CeO}_2$ . 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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and cubic modification of  $\text{CeO}_2$  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.