

## Взаимодействие оксидов церия и европия при температуре 1500 °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>

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

<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 1500 °С во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются твердые растворы на основе моноклинной (В), кубической (С) модификаций  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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, 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 ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ): 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  $\text{CeO}_2$  и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  [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  $\epsilon_\infty$  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  $\sigma$  при температуре  $550\text{ }^\circ\text{C}$  —  $1,39 \cdot 10^{-4}\text{ см/см}$ , проводимость зерен  $\sigma_{gi}$  и границ зерен  $\sigma_{gb}$  —  $3,45 \cdot 10^{-4}$  и  $4,4 \cdot 10^{-4}\text{ см/см}$  соответственно. Коэффициенты термического расширения  $\alpha_a$  ( $0$ — $1200\text{ }^\circ\text{C}$ ) чистого  $CeO_2$  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  $2\text{ ч}$ . Порошки прессовали в таблетки диаметром  $5$  и высотой  $4\text{ мм}$  под давлением  $10\text{ МПа}$ . Термообработку образцов проводили в две стадии: в печи с нагревателями H23U5T (фехраль) при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  ( $17\text{ ч}$ ) и в печи с нагревателями из дисилицида молибдена ( $MoSi_2$ ) при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$  ( $170\text{ ч}$ ) 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 ( $CuK_\alpha$ -излучение). Скорость сканирования —  $1$ — $4\text{ град/мин}$  в диапазоне углов  $2\theta = 15$ — $80^\circ$ . 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  $\text{CeO}_2$  (тип флюорита, F) и  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (моноклинная модификация, B) при температуре 1500 °C показало, что в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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) (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- $\text{CeO}_2$ , C- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и B- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  определены составами, содержащими 20—25, 80—85 и 0,5—99% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  соответственно (таблица). Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F- $\text{CeO}_2$  представлена на рис. 2. Из полученных данных следует, что растворимость  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  в F-модификации  $\text{CeO}_2$  составляет ~20% (мол.) при 1500 °C (170 ч). Параметр элементарной ячейки  $a$  увеличивается от 0,5409 нм для чистого  $\text{CeO}_2$  до 0,5425 нм для предельного состава твердого раствора.

Рентгеновские и петрографические исследования подтверждены результатами электронной микроскопии. Характерные микроструктуры образующихся фаз в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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.)  $\text{CeO}_2$ —96% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и 5% (мол.)  $\text{CeO}_2$ —95% (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , что подтверждено данными рентге-

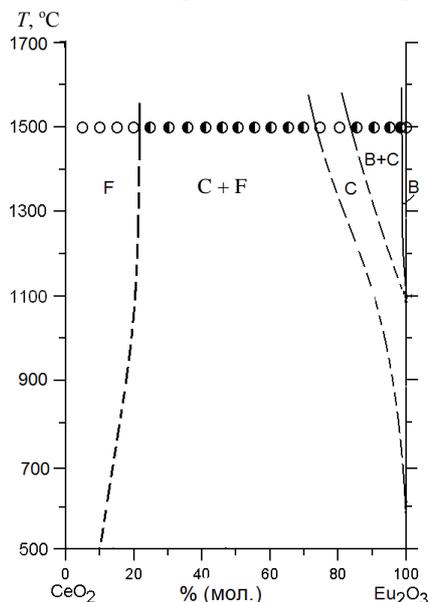


Рис. 1. Фазовые равновесия в системе  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  при 1500 °C:  $\circ$  — однофазные;  $\bullet$  — двухфазные образцы.

**Исходный химический и фазовый составы, параметры элементарных ячеек фаз системы  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  после обжига образцов при 1500 °С, 170 ч (по данным РФА, петрографии и электронной микроскопии)**

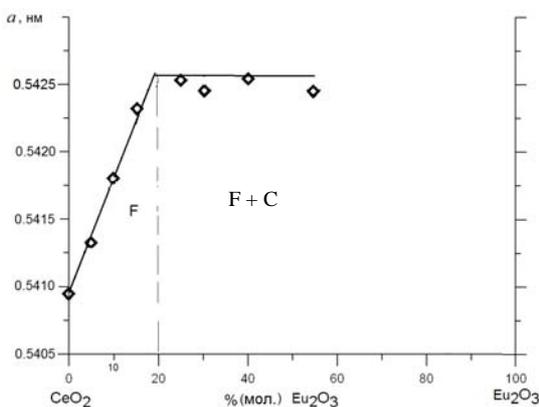
Химический состав, % (мол.)		Фазовый состав	Параметры элементарных ячеек фаз, $\pm 0,0002$ нм					
$\text{CeO}_2$	$\text{Eu}_2\text{O}_3$		<F>	<C>	<B>			
			<i>a</i>	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	$\beta$
0	100	<B>	—	—	1,4328	0,3579	0,8636	92,30
1	99	<B> осн. + <C>	—	1,0854	1,6388	0,3626	0,8644	97,11
2	98	<B> осн. + <C>↑	—	1,0841	1,4146	0,3596	0,8711	87,80
3	97	<B> осн. + <C>↑	—	1,0839	1,4404	0,3573	0,8892	89,36
4	96	<B> осн. + <C>	—	1,0841	1,5552	0,3596	0,8667	93,88
5	95	<B> + <C>	—	1,0837	1,5601	0,3668	0,8727	101,20
10	90	<C> осн.↑ + <B>	—	1,0855	1,7250	0,3647	0,8810	99,60
15	85	<C> + <B> 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: <B>, <C>, <F> — твердые растворы на основе моноклинной модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , кубической модификации  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , кубической модификации со структурой типа флюорита  $\text{CeO}_2$  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- $\text{Eu}_2\text{O}_3$ .

С увеличением концентрации оксида церия содержание изотропной С-фазы растет. В образцах, содержащих 10—15% (мол.)  $\text{CeO}_2$ , кубическая модификация оксида европия составляет основу (рис. 3, б, в). На рис. 3, в хорошо видно, что пористость локализуется в местах скопления С- $\text{Eu}_2\text{O}_3$  и, по-видимому, обусловлена значительными объемными изменениями

Рис. 2. Концентрационная зависимость параметров элементарной ячейки твердого раствора на основе F-CeO<sub>2</sub> (◊) в системе CeO<sub>2</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> после обжига образцов при 1500 °С.



при фазовом переходе В → С. Вследствие высокой пористости зерна С-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при полировке выкрашиваются. Мелкозернистая

структура однофазной области (С-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) представлена на рис. 3, з, д. При дальнейшем увеличении содержания оксида церия в образце с 25% (мол.) CeO<sub>2</sub> 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.) CeO<sub>2</sub>—70% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Согласно данным сканирующей электронной микроскопии в обратно отраженных электронах (ВЕИ), наблюдаются две структурные составляющие (С-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + F-CeO<sub>2</sub>), которые отличаются по контрасту и морфологии поверхности. Проявляются ориентированно направленные текстурированные светлосерые полосы (С-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и более мелкозернистая темная фаза округлой формы (сферические частицы F-CeO<sub>2</sub>) (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-CeO<sub>2</sub>. 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.) CeO<sub>2</sub> в двухфазных образцах (С + F) возрастает пористость, изменяется рельеф поверхности, фазы распределяются неоднородно (рис. 3, ж). Микроструктура на изломе двухфазного образца, содержащего 60% (мол.) CeO<sub>2</sub>—40% (мол.) Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, проявляется в виде рельефных зерен F-CeO<sub>2</sub> полиэдрической формы с размером по длине 0,8—9,2 мкм (рис. 3, з). В двухфазных образцах, содержащих 65—75% (мол.) CeO<sub>2</sub>, основу составляет кубическая модификация F-CeO<sub>2</sub> (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-CeO<sub>2</sub> с увеличением содержания оксида европия Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 5 до 15% (мол.) уменьшается от 54 до 41 нм (1500 °С).

Таким образом, изучены фазовые соотношения в системе CeO<sub>2</sub>—Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1500 °С. Обнаружено, что для исследованной системы характерно образование ограниченных твердых растворов трех типов: В-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, С-Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и F-CeO<sub>2</sub>, которые разделяют широкие гетерогенные области (F + С) и (В + С).

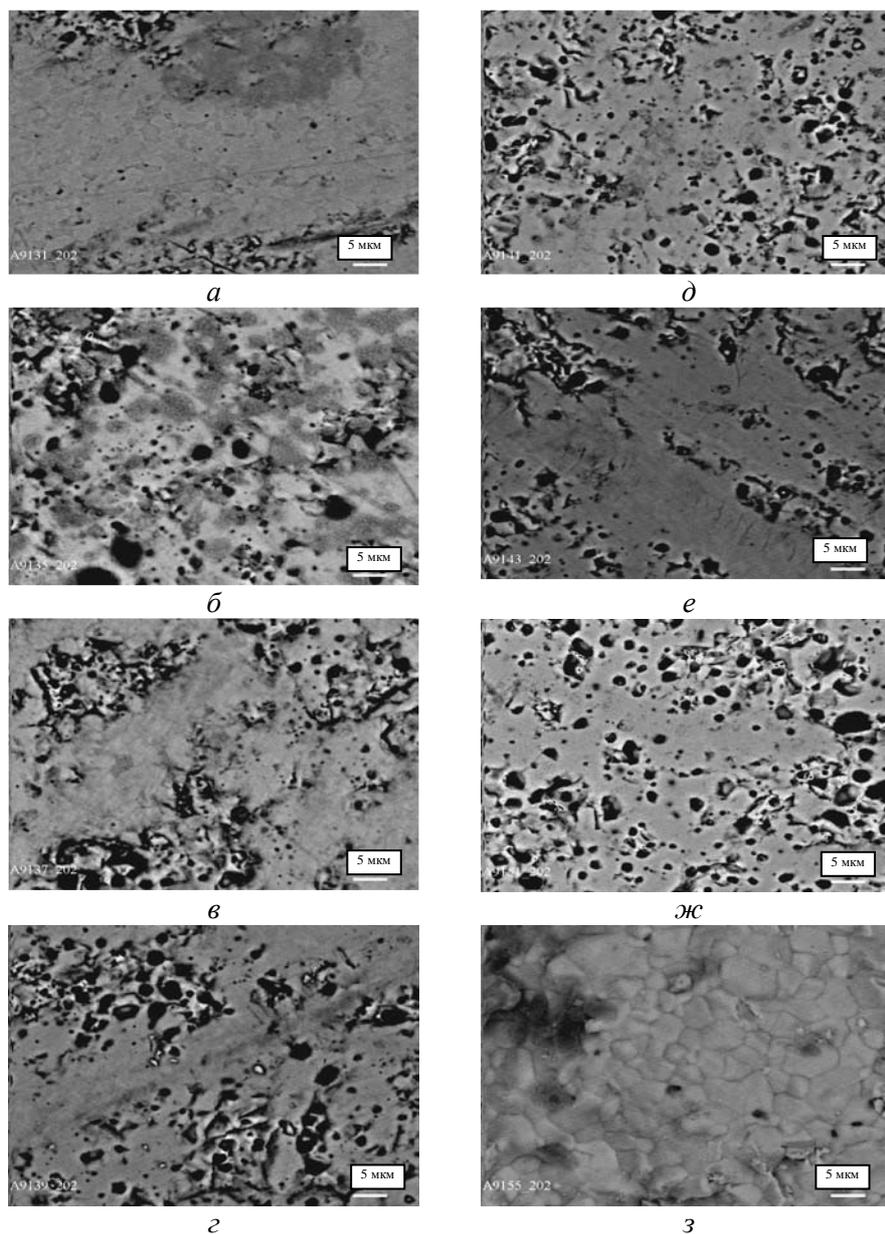


Рис. 3. Микроструктура образцов системы  $\text{CeO}_2\text{—Eu}_2\text{O}_3$  после обжига при  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ : *a* — 4% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}96\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕI,  $\times 2000$ ; 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.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕI,  $\times 2000$ ; *в* — 15% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}85\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{B-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  сл., ВЕI,  $\times 2000$ ; *г* — 20% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}80\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕI,  $\times 2000$ ; *д* — 25% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}75\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$ , ВЕI,  $\times 2000$ ; *е* — 30% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}70\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$  сл., ВЕI,  $\times 2000$ ; 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.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle$  осн. +  $\langle\text{F-CeO}_2\rangle$  сл., ВЕI,  $\times 2000$ ; *з* — 60% (мол.)  $\text{CeO}_2\text{—}40\%$  (мол.)  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\langle\text{C-Eu}_2\text{O}_3\rangle \downarrow + \langle\text{F-CeO}_2\rangle \uparrow$ , ВЕI,  $\times 2000$ ; 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 CeO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>0.50</sub>RE<sub>0.50</sub>O<sub>1.75</sub> (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<sub>2</sub> (Fluorite)-M<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / [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<sub>2-x</sub>RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (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 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.
18. *Андрієвська Е. Р.* Фазові співвідношення в системі CeO<sub>2</sub>—Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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 °С / [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 °С // Там же. — 2014. — Вып. 23. — С. 3—9.
21. Андриевская Е. Р. Взаимодействие оксидов церия и эрбия при температуре 1500 °С / [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  $\text{RE}_2\text{O}_3$  (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 Katsuhiko 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. Masakia N. M.  $^{151}\text{Eu}$ -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.  $^{151}\text{Eu}$ -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. Otobe et al.] // Proc. of Mass and Charge Transport in Inorganic Materials: Fundamental to Devices, Techna Srl, 2000. — P. 1233—1240.
32. Masaki N. M.  $^{151}\text{Eu}$ -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. Otobe, A. Nakamura et al.] // Hyperfine Interact. — 2003. — (C). — P. 305—308.

### Взаємодія оксидів церію та європію при температурі 1500 °С

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 °С у*

всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини на основі моноклінної (B), кубічної (C) модифікації  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  та кубічної із структурою типу флюориту (F) модифікації  $\text{CeO}_2$ . 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  $\text{CeO}_2$ — $\text{Eu}_2\text{O}_3$  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  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 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, phase diagram, solid solutions, lattice parameters of the unit cells, functional and structural materials.