

О. А. Корнієнко*, О. І. Биков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко

ІЗОТЕРМІЧНИЙ ПЕРЕРІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ СИСТЕМИ $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ 1250 °С

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна

**e-mail: Kornienkooksana@ukr.net*

За допомогою методів рентгенівського фазового та мікроструктурного аналізів досліджено фазові рівноваги в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій. Встановлено, що в системі утворюються тверді розчини поля на основі гексагональної (А) модифікації La_2O_3 , кубічної (С) та моноклінної (В) модифікації Eu_2O_3 та кубічної модифікації з структурою типу флюориту (F) CeO_2 . Визначено границі фазових полів та параметри елементарних комірок утворених фаз.

К л ю ч о в і с л о в а: оксиди РЗЕ, фазові рівноваги, тверді розчини.

ВСТУП. Дослідження фазових рівноваг в системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Ln}_2\text{O}_3$ має як практичний, так і науковий інтерес. Матеріали на основі оксидів церію та РЗЕ перспективні для використання в медицині, енергетиці та машинобудуванні у зв'язку з унікальністю їхніх властивостей [1-9]. Діаграми стану вказаних систем є фізико-хімічною основою для створення таких матеріалів, як тверді електроліти для паливних комірок, кисневі газові датчики, носії каталізаторів, захисні покриття на сплави та інше. Тверді розчини на основі діоксиду церію є найбільш перспективними електролітами, що працюють при помірних температурах, оскільки їх

іонна провідність та чутливість до парціального тиску кисню набагато вище, ніж у ZrO_2 стабілізованого Y_2O_3 (YSZ) [1, 2, 4]. Системи $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ можуть бути використані в ядерній енергетиці для розробки безпечних та надійних технологій утилізації відходів атомної промисловості та розвитку нової генерації реакторів [3, 9]. У сучасний період ведеться активний пошук матеріалів щодо отримання інертної матриці для іммобілізації плутонію. Матеріал інертної матриці повинен відповідати жорстким умовам: відзначатись високим коефіцієнтом поглинення нейтронів, низькими теплопровідністю та коефіцієнтом термічного розширення, від-

© О. А. Корнієнко, О. І. Биков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко, 2020

сутністю фазових перетворень і стабільністю при високих температурах. Керамічна матриця може бути використана для фіксації трансуранових елементів, тому що характеризується високою термодинамічною стабільністю та не зазнає змін на протязі тривалого часу. Системи з оксидом церію знаходять застосування в медицині в якості біомаркерів і біоінертних керамічних матеріалів. [7, 8].

Фазові співвідношення в бінарних системах з оксидами церію та рідкісноземельними елементами досліджені в повному обсязі [10-25]. Відомості про фазові рівноваги в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ в літературі відсутні. Таким чином, дослідження фазових рівноваг у вищевказаній системі є досить актуальним.

Фазові рівноваги в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ досліджено в [10 - 18]. Встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ утворюються два типи твердих розчинів: кубічної структури на основі флюориту F-CeO_2 та гексагональної на основі $\text{A-La}_2\text{O}_3$, які розділені двофазним полем (A+F). Границі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO_2 та $\text{A-La}_2\text{O}_3$ визначені складами, що містять 45-50 мол. % La_2O_3 і 75-80 мол. % La_2O_3 при 1500 °С, 45-50 мол. % La_2O_3 і 80-85 мол. % La_2O_3 при 1100 °С, [18].

Фазові рівноваги в подвійній системі на основі оксидів церію та європію досліджено в [19-23]. Встановлено, що в системі $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ утворюються три типи твердих розчинів: на основі кубічної модифікації F-CeO_2 та $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$, а також моноклінної модифікації $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$, що розділені двофазними полями (F + C) і (C + B). З пониженням температури до 1000 °С

кількість фазових полів зменшується за рахунок того, що моноклінна В-модифікація Eu_2O_3 існує вище температури 1000 °С. Розчинність Eu_2O_3 в F-модифікації CeO_2 складає ~20 мол. % при 1100, 1500 °С. Протяжність області гомогенності твердого розчину на основі $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1100 °С залишається незначною та становить (< 1 мол. %). При зниженні температури до 600 °С області гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO_2 та $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ звужуються. Межі областей гомогенності твердих розчинів на основі F-CeO_2 та $\text{C-Eu}_2\text{O}_3$ при 600 °С визначені складами, що містять 10-15 мол. % Eu_2O_3 та 97-98 мол. % Eu_2O_3 , відповідно [23].

Фазові взаємодії в системі $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ досліджено в [19, 24-25]. Для системи $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ рентгенівським методом встановлено широкі області гомогенності з гексагональною і моноклінною структурами, які розділені вузькою двофазною областю. З підвищенням температури розчинність Eu_2O_3 у твердому розчині $\text{A-La}_2\text{O}_3$ збільшується, а розчинність La_2O_3 у $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ зменшується [25]. Розчинність La_2O_3 у $\text{B-Eu}_2\text{O}_3$ становить 19 мол. % при 1500 °С [24].

Метою роботи є дослідження взаємодії оксидів церію, лантану та європію при 1250 °С у всьому інтервалі концентрацій та побудова відповідного ізотермічного перерізу.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Для дослідження фазових рівноваг в потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ були приготовлені зразки, склади яких лежать на чотирьох променях: CeO_2 - (50 мол. % La_2O_3 -50 мол. % Eu_2O_3),

Eu_2O_3 - (50 мол. % La_2O_3 -50 мол. % CeO_2), CeO_2 - (10 мол. % La_2O_3 -90 мол. % Eu_2O_3) та La_2O_3 - (50 мол. % Eu_2O_3 -50 мол. % CeO_2). Як вихідні речовини використовували церій азотнокислий $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та La_2O_3 марки ЛаО-1, а також Eu_2O_3 з вмістом основних компонентів 99,99 %. Оксиди перед зважуванням просушували в муфелі при 1200 °С (2 год). Шихти розчиняли у HNO_3 (1:1), випарювали та прожарювали при 800 °С протягом 2 год. Порошки пресували в таблетки діаметром 5 і висотою 4 мм одностороннім пресуванням у сталевій прес-формі без зв'язки під тиском 10–30 МПа. Термообробку проводили в печі з нагрівачами Н23У5Т (фехраль) при 1250 °С протягом 6200 год, у повітрі. Охолодження проводили разом з піччю. В області низьких температур (≤ 1250 °С) фазові рівноваги, що включають процеси розпаду та впорядкування, встановлюються досить повільно внаслідок малої швидкості дифузійних процесів в катіонній підґратці, що обумовлює необхідність довготривалого відпалу зразків [26]. Через певні проміжки часу перевіряли повноту синтезу, зразки перетирали, пресували та здійснювали подальшу термічну обробку. Після відпалу протягом 6200 год (1250 °С) зміни фазового складу зразків не спостерігали.

Рентгенофазовий аналіз (РФА) зразків виконували за методом порошку на установці ДРОН-3 при кімнатній температурі (CuK_α -випромінювання, Ni - фільтр). Крок сканування складав 0.05–0.1 град, експозиція 4 с у діапазоні кутів 2θ від 10 до 100°. Параметри елементарних комірок розраховували за методом найменших квадратів з використанням про-

грами LATTEC з похибкою не нижче 0.0002 нм для кубічної фази. Для встановлення фазового складу застосовували базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (JSPDS International Center for Diffraction Data 1999).

Мікроструктури вивчали за допомогою скануючої електронної мікроскопії на не травлених шліфах відпалених зразків, які попередньо надавали ультразвуковому очищенню в ацетоні та напилювали шар золота, на установці SUPERPROBE-733 (JEOL, Japan, Palo Alto, CA) у зворотно відбитих електронах (BSE).

У потрійній системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1250 °С нові фази не виявлені. Характер фазових рівноваг в системі визначає будова обмежуючих подвійних систем. При 1250 °С в системі $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ утворюються поля твердих розчинів на основі кубічної модифікації (F) із структурою типу флюориту CeO_2 , моноклінної (B) і кубічної (C) модифікацій Eu_2O_3 , гексагональної (A) модифікації La_2O_3 .

За отриманими результатами побудовано ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1250 °С (рис. 1). Вихідний хімічний і фазовий склад зразків, випалених при 1250 °С, параметри елементарних комірок фаз, що знаходяться в рівновазі при заданій температурі приведені в таблиці.

В області з великим вмістом оксиду европію утворюються тверді розчини на основі моноклінної B-модифікації Eu_2O_3 . Область гомогенності B- Eu_2O_3 займає незначну площу ізотермічного перерізу.

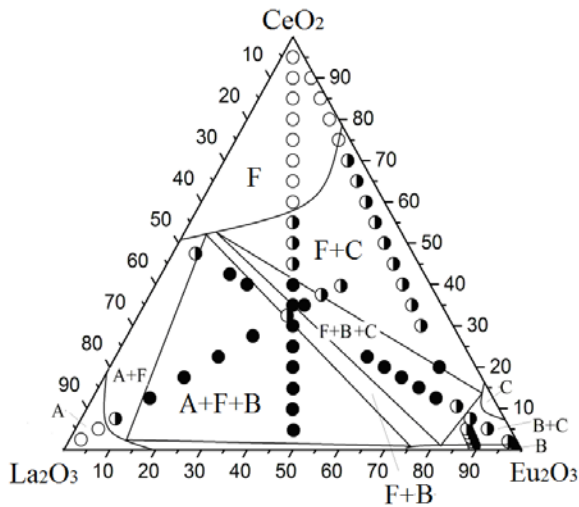


Рис. 1. Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (●- трифазні ◐ - двофазні та ○ – однофазні зразки)

Границя області гомогенності вище вказаних твердих розчинів проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (0-1 мол. % CeO_2) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (0-25 мол. %). Встановлено, що зразки складів 0.5 мол. % CeO_2 -0.5 мол. % La_2O_3 -99 мол. % Eu_2O_3 та 1 мол. % CeO_2 -9.9 мол. % La_2O_3 -89.1 мол. % Eu_2O_3 належить до двофазної області (B + C).

Звідси випливає, що межа існування зазначених твердих розчинів досить вузька та становить менше 0.5 мол. % CeO_2 . Тверді розчини на основі B- Eu_2O_3 перебувають в рівновазі з усіма фазами, що утворюються при даній температурі та існують в двофазних (C + B), (B + F) (A + B) та трифазних (F + B + A), (F + B + C) областях (табл.).

Вздовж сторони обмежуючої подвійної системи утворюється область гомогенності твердих розчинів на основі кубічної модифікації оксиду європію.

Слід відмітити, що в області багатій La_2O_3 в дослідженій системі повинні утворюватися тверді розчини на основі A- La_2O_3 , однак оксид лантану на повітрі гідратує і замість гексагональної фази La_2O_3 спостерігали утворення гідроксиду лантану $\text{La}(\text{OH})_3$. Область гомогенності вище вказаних твердих розчинів вигнута в напрямку кута з великим вмістом оксиду лантану та проходить від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (100-83 мол. % La_2O_3) та $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (100-80 мол. % La_2O_3). Тверді розчини A- La_2O_3 існують в двофазних (A + F), (A + B) та трифазній (A + B + F) областях.

Область гомогенності твердого розчину на основі кубічної модифікації типу флюориту F- CeO_2 має достатню протяжність. Нижня концентраційна границя області гомогенності вище вказаних твердих розчинів вигнута в напрямку зменшення вміст оксиду церію та проходить

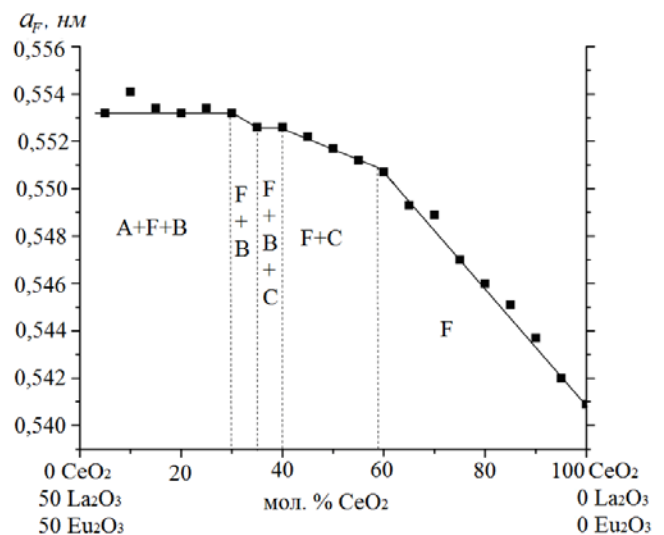


Рис. 2. Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F- CeO_2), за перерізом $\text{CeO}_2\text{-}(50\text{ мол. } \text{La}_2\text{O}_3\text{-}50\text{ мол. } \text{Eu}_2\text{O}_3)$ після термообробки зразків при $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

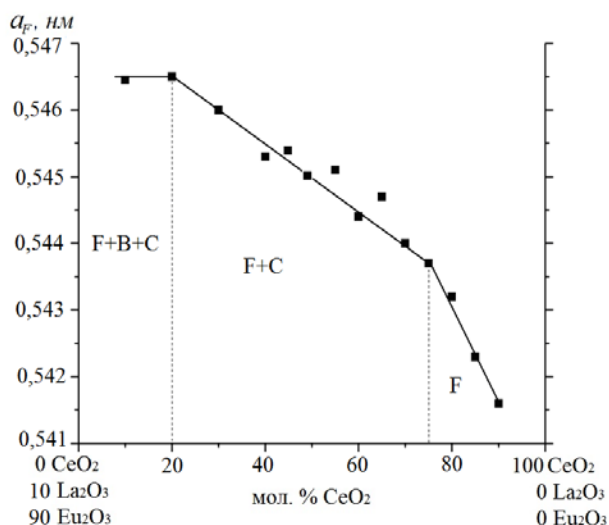


Рис. 3 – Концентраційні залежності параметрів елементарних комірок твердих розчинів типу флюориту (F-CeO_2), за перерізом $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (10 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-90}$ мол. % Eu_2O_3) після термообробки зразків при 1250°C .

від відповідних координат в обмежуючих подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (100-51 мол. % CeO_2) та $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (100-79 мол. % CeO_2). Протяжність F-фази визначається за рентгенограмами зразків наступних складів: 60 мол. % $\text{CeO}_2\text{-20}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-20}$ мол. % Eu_2O_3 , 75 мол. % $\text{CeO}_2\text{-2.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % Eu_2O_3 - однофазні (F), 55 мол. % $\text{CeO}_2\text{-22.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % Eu_2O_3 , 70 мол. % $\text{CeO}_2\text{-3}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-27}$ мол. % Eu_2O_3 - двофазні (F+C). Параметри елементарної комірки твердого розчину типу флюориту змінюються від $a = 0.5409$ нм, для чистого CeO_2 до $a = 0.5512$ нм для двофазного зразка (F + C), що містить 55 мол. % $\text{CeO}_2\text{-22.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % Eu_2O_3 та до $a = 0.5526$ нм для трифазного зразка (F + B + C), що містить 40 мол. % $\text{CeO}_2\text{-30}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-30}$ мол. % Eu_2O_3 та до $a = 0.5532$ нм для трифазного зразка (A +

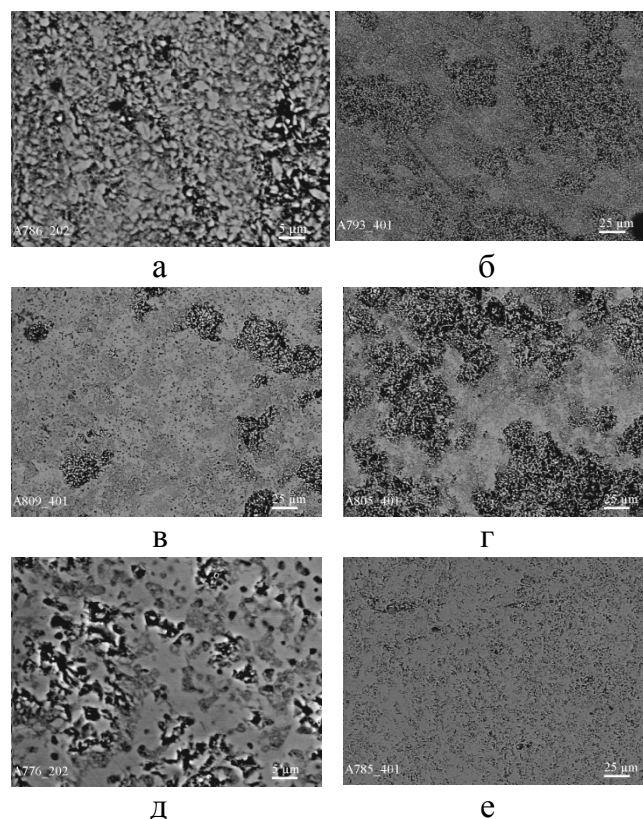


Рис. 4 – Мікроструктури зразків системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, випалених при 1250°C , BSE: а - 35 мол. % $\text{CeO}_2\text{-32.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-32.5}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 2000$ (B); б - 2.5 мол. % $\text{CeO}_2\text{-30}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-30}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 400$ (B + C); в - 22.5 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-55}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 2000$ (F+B+C); г - 20 мол. % $\text{CeO}_2\text{-20}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-60}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 400$ (F+B+C); д - 55 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-22.5}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 2000$ (F + C); е- 90 мол. % $\text{CeO}_2\text{-5}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-5}$ мол. % Eu_2O_3 , $\times 400$ (F).

F + B), що містить 30 мол. % $\text{CeO}_2\text{-35}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-35}$ мол. % Eu_2O_3 вздовж променя CeO_2 (50 мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-35}$ мол. % Eu_2O_3). А також від $a = 0.5409$ нм, для чистого CeO_2 до $a = 0.5444$ нм для двофазного зразка (F + C), що містить 70 мол. % $\text{CeO}_2\text{-3}$ мол. % $\text{La}_2\text{O}_3\text{-27}$ мол. % Eu_2O_3

Таблиця

Вихідний хімічний і фазовий склад, параметри елементарних комірок фаз після випалу зразків системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при 1250°C , 6200 год. (за даними РФА, та електронної мікроскопії)

Хімічний склад, мол. %			Фазовий склад і параметри елементарних комірок, нм	Параметри елементарних комірок фаз, нм ($a \pm 0.0002$)	
CeO_2	La_2O_3	Eu_2O_3		<C>	<F>
1	2	3	4	5	6
Переріз CeO_2 - (50 мол. % La_2O_3 – 50 мол.% Eu_2O_3)					
5	47.5	47.5	<A>+<F>+	-	0,5532
10	45	45	<A>+<F>+	-	0,5541
15	42.5	42.5	<A>+<F>+	-	0,5534
20	40	40	<A>+<F>+	-	0,5532
25	37.5	37.5	<A>+<F>+	-	0,5534
30	35	35	<A>+<F>+	-	0,5528
35	32.5	32.5	<F>++<C>	1,1058	0,5526
40	30	30	<F>++<C>	1,1057	0,5526
45	27.5	27.5	<F>+<C>	1,1044	0,5522
50	25	25	<F>+<C>	1,1029	0,5517
55	22.5	22.5	<F>+<C>	1,1012	0,5512
60	20	20	<F>	-	0,5507
65	17.5	17.5	<F>	-	0,5493
70	15	15	<F>	-	0,5489
75	12.5	12.5	<F>	-	0,5470
80	10	10	<F>	-	0,5460
85	7.5	7.5	<F>	-	0,5451
90	5	5	<F>	-	0,5437
95	2.5	2.5	<F>	-	0,5442
100	0	0	<F>	-	0,5409
Переріз CeO_2 - (10 мол. % La_2O_3 – 90 мол.% Eu_2O_3)					
1	9.9	89.1	<C> + 	-	-
2	9.8	88.2	<C> + 	-	-
3	9.7	87.3	<C> + 	-	-
4	9.6	86.4	<C> + 	-	-
5	9.5	85.5	<C> + 	-	-
10	8.5	76.5	<F>++<C>	-	0,5464
20	8	72	<F>++<C>	-	0,5465
30	7	63	<F> + <C>	-	0,5460
40	6	54	<F> + <C>	-	0,5453
45	5.5	49.5	<F>+<C>	-	0,5454
50	5	45	<F>+<C>	-	0,5450
55	4.5	40.5	<F>+<C>	-	0,5451

Ізотермічний переріз діаграми стану системи $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температурі 1250 °C

Продовження таблиці

1	2	3	4	5	6
60	4	36	<F>+<C>	-	0,5444
65	3.5	31.5	<F>+<C>	-	0,5447
70	3	27	<F>+<C>	-	0,5444
75	2.5	22.5	<F>	-	0,5437
80	2	18	<F>	-	0,5432
85	1.5	13.5	<F>	-	0,5423
90	1	9	<F>	-	0,5416
Переріз Eu_2O_3 - (50 мол. % CeO_2 – 50 мол.% La_2O_3)					
0.5	0.5	99	+<C>	1,0840	-
1	1	98	+<C>	1,0842	-
1.5	1.5	97	+<C>	1,0845	-
2	2	96	+<C>	1,0848	-
5	5	90	+<C>	1,0851	-
7.5	7.5	85	+<C>	1,0856	-
12.5	12.5	75	<F>++<C>	1,0900	0,5546
15	15	70	<F>++<C>	1,0890	0,5545
17.5	17.5	65	<F>++<C>	1,0900	0,5544
20	20	60	<F>++<C>	1,0880	0,5545
22.5	22.5	55	<F>++<C>	1,0910	0,5545
40	40	20	<A>+<F>+	-	0,5549
42.5	42.5	15	<A>+<F>+	-	0,5550
47.5	47.5	5	<F>+<A>	-	0,5562
Переріз La_2O_3 - (50 мол. % CeO_2 – 50мол.% Eu_2O_3)					
2.5	95	2.5	<A>	-	-
5	90	5	<A>	-	-
7.5	85	7.5	<F>+<A>	-	-
12.5	75	12.5	<A>+<F>+	-	-
17.5	65	17.5	<A>+<F>+	-	-
22.5	55	22.5	<A>+<F>+	-	-
22.5	55	22.5	<A>+<F>+	-	-
20	40	20	<A>+<F>+	-	-
32.5	35	32.5	<F>+	-	-
35	30	35	<F>++<C>	-	-
37.5	25	37.5	<F>+<C>	-	-
40	20	40	<F>+<C>	-	-

* При заданих умовах ($T = 1250$ °C. 6200 год., на повітрі) гексагональна модифікація $\text{A-La}_2\text{O}_3$ в зазначених складах не гартується. замість неї спостерігали утворення гексагональної модифікації $\text{A-La}(\text{OH})_3$. Позначення фаз: <A>– тверді розчини на основі гексагональної модифікації La_2O_3 ; <C>– на основі кубічної модифікації Eu_2O_3 ; – тверді розчини на основі моноклінної модифікації Eu_2O_3 . F – тверді розчини на основі кубічної модифікації з структурою типу флюориту CeO_2 .

та до $a = 0.5465$ нм для трифазного зразка (F + B + C), що містить 20 мол. % CeO_2 -8 мол. % La_2O_3 -72 мол. % Eu_2O_3 (табл, рис. 2, 3).

Мікроструктури, що характеризують різні фазові області даного ізотермічного перерізу представлені на рис. 4.

Мікроструктура однофазного зразка B- Eu_2O_3 характеризується зернами ізометричної форми рис. 4 а. На рис. 4 б представлена структура, що належить гетерогенній області (C+B). Дана структура характеризується крихкою фазою, що належить C- Eu_2O_3 , а фаза B- Eu_2O_3 характеризується мінімальною кількістю пор. На рис. 4 в, г представлено структура трифазної області (F+B+C). Всі фази чітко розрізняються за контрастом. Згідно даних мікрорентгеноспектрального аналізу, темна область збагачена церієм, і може бути ідентифікована як фаза F- CeO_2 , світла фаза збагачена європієм і належить B- Eu_2O_3 , крихка фаза відповідає C- Eu_2O_3 .

ВИСНОВКИ. За допомогою методів рентгенофазового та мікроструктурного аналізів вперше досліджено фазові рівноваги в потрійній системі CeO_2 - La_2O_3 - Eu_2O_3 при 1250 °С. Отримані дані рентгенофазового та мікроструктурного аналізів узгоджуються між собою. Встановлено, що ізотермічний переріз діаграми стану системи CeO_2 - La_2O_3 - Eu_2O_3 при 1250 °С характеризується наявністю двох трифазних (F+B+C), (A+F+B) та п'яти двофазних (A+F), (A+B), (F+B), (B+C), (F+C) областей. Для визначення положення границь фазових полів наряду з даними щодо фазового складу зразків використовували концентраційні залежності параметрів елементарних комірок утворених

фаз. На основі отриманих даних встановлено, що параметри елементарної комірки F- CeO_2 збільшується з зростанням вмісту Ln^{3+} . Зміна параметрів елементарної комірки фаз визначається стеричним фактором - іонними розмірами катіонів Ce^{4+} (0.090 нм), а також La^{3+} (0.114 нм) та Eu^{3+} (0.0985 нм). Іони Ln^{3+} заміщують іони Ce^{4+} у вузлах решітки типу флюориту, а для збереження зарядової нейтральності кристалу компенсація різниці зарядів іонів відбувається завдяки появі кисневих вакансій у вузлах іонів кисню. Однак, є певні граничні значення розчинності Ln^{3+} , які відповідають критичній концентрації вакансій, за межами яких решітка типу флюориту *Fm3m* стає нестійкою і перетворюється на іншу кубічну решітку *Ia3*, яка характерна для твердих розчинів C-типу на основі оксидів РЗЕ.

Представлені результати можуть бути використані для вибору оптимальних складів та розробки нових функціональних матеріалів з покращеними характеристиками.

ИЗОТЕРМИЧЕСКОЕ СЕЧЕНИЕ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ CeO_2 - La_2O_3 - Eu_2O_3 ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 1250 °С

О. А. Корниенко, А. И. Быков, А.В. Самелюк, Ю.В. Юрченко

Институт проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, Київ, 03680, Україна
*e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

С помощью методов рентгеновского фазового и микроструктурного анализов исследова-

ны фазовые равновесия и структурные превращения в системе $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при температуре 1250 °C во всем интервале концентраций. Установлено, что в системе образуются поля твердых растворов на основе кубической (F) модификации со структурой типа флюорита CeO_2 , моноклинной (B) и кубической (C) модификации Eu_2O_3 , а также гексагональной (A) модификации La_2O_3 . Определены границы фазовых полей и параметры элементарных ячеек образующихся фаз.

К л ю ч е в ы е с л о в а: оксиды РЗЭ, фазовые равновесия, твердые растворы

PHASE RELATION STUDIES IN THE $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ SYSTEM AT 1250 °C

O. A. Kornienko, O. I. Bykov, A.V. Sameliuk, Yu.V. Yurchenko

I. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, NAS of Ukraine, 3 Krzhyzhanovskoho str., 03680 Kyiv, Ukraine
*e-mail: Kornienkooksana@ukr.net

Using the methods of physicochemical analysis (XRD, petrography, scanning electron microscopy analyses) phase equilibria were firstly investigated in the ternary system $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ system at 1250 °C. It was established that in the system there exist fields of solid solutions based on cubic with fluorite-type structure (F) and cubic (C) and monoclinic (B) modification Eu_2O_3 and hexagonal (A) modification of La_2O_3 . No new phases were found. The refined lattice parameters of the unit cells for solid solutions for the systems were determined.

The cubic ceria-based solid solution has a fluorite-type structure and homogeneity field shows the maximum extension. It forms solid

solutions of substitution type with phases of binary systems.

The boundary of the homogeneity field of F-phase is curved from the center of triangle toward the CeO_2 corner and passes through appropriate points in the binary $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (100-69 mol % CeO_2) and $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ (100-51 mol% CeO_2) systems. The lattice parameters for F phase vary from $a = 0.5409$ nm in pure CeO_2 to $a = 0.5512$ nm in two-phase sample (F + C) containing 55 mol % CeO_2 -22.5 mol % La_2O_3 -22.5 mol % Eu_2O_3 and to $a = 0.5526$ nm in three-phase sample (F + B + C) containing 40 mol % CeO_2 -30 mol % La_2O_3 -30 mol % Eu_2O_3 and to $a = 0.5532$ nm in three-phase sample (A + F + B) containing 30 mol % CeO_2 -35 mol % La_2O_3 -35 mol % Eu_2O_3 along the section CeO_2 (50 mol % La_2O_3 -35 mol % Eu_2O_3). The lattice parameters for F phase vary from $a = 0.5409$ nm in pure CeO_2 to $a = 0.5444$ nm in two-phase sample (F + C), containing 70 mol % CeO_2 -3 mol % La_2O_3 -27 mol % Eu_2O_3 and to $a = 0.5465$ nm in three-phase sample (F + B + C) containing 20 mol % CeO_2 -8 mol % La_2O_3 -72 mol % Eu_2O_3 .

The homogeneity field of solid solution based on A- La_2O_3 extends to 17 mol % CeO_2 and 20 mol % Eu_2O_3 in the corresponding binary systems and locates near the composition 5 mol % CeO_2 -90 mol % La_2O_3 -5 mol % Eu_2O_3 on the section La_2O_3 - (50 mol % CeO_2 -50 mol % Eu_2O_3).

The boundary of the homogeneity field of B- Eu_2O_3 phase passes through appropriate points in the binary $\text{CeO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (0-1 mol% CeO_2) and $\text{-Eu}_2\text{O}_3$ (0-25 mol% La_2O_3) systems.

The isothermal section of the $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ system at 1250°C contains four three-phase regions (A+F+B, F+B+C) and five two-phase regions (F+A, A+B, F+B, B+C, F+C).

К e y w o r d s: Phase equilibrium, Lattice parameter, solid solutions.

ЛІТЕРАТУРА

1. *Pinheiro D., Devi K. R. S., Karthik K., Jose A. and Sugunan S.* Phytogetic CeO₂-Sm₂O₃ nanocomposites with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol // *Mater. Res. Express.* – 2019. -**6**, -P.08-11.
2. *Sato K., Yugami H., Hashida T.* Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics // *J. of Materials Science.* – 2004. - **39**. – P.5765-5770.
3. *Zhu B., Tahara Y., Yasunaga K., Matsui T., Hori F., Iwase A.* Study on analysis crystal structure in CeO₂ doped with Er₂O₃ or Gd₂O₃ // *J. of Rare Earths.* – 2010. - **28**. – P.164-167.
4. *Kimpton J., Randle T.H., Drennan J.,* Investigation of electrical conductivity as a function of dopant-ion radius in the systems Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92} (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc) // *Solid State Ionics.* – 2002. - **149**. – P.89-98.
5. *Anjana P.S., Joseph T., Sebastian M. T.,* 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 // *J. of Alloys and Compounds.* – 2010. - **490**. – P.208-213.
6. *Zhu B., Ohno H., Kosugi S., Hori F., Yasunaga K., Ishikawa N., Iwase A.* Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of Er₂O₃-doped CeO₂ // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* – 2010. -**268**. – P.3199-3202.
7. *Garrido Pedrosa A.M., da Silva J.E.C., Pimentel P.M., Melo D.M.A., Silva F.R.G.* Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides // *J. of Alloys and Compounds.* – 2004. - **374**. – P.223-225.
8. *Maschio S., Aneggi E., Trovarelli A., Sergio V.* Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions // *Ceramics International.* – 2008. - **34**. – P.1327-1333.
9. *Ito T., Yoshino M., Iwasaki K., Matsui T., Nagasaki T.* Photoluminescence of Er-containing metal oxide in U-band // *Proceedings of International Symposium on Eco Topia Science.* – 2007. -**07**. – P.128-130.
10. *Sibieude F., Hernandez D. and Foex M.,* *C.R. Acad. Sci., 1974, Ser. C, 278, 1273.*
11. *Brauer G., Gradinger H.* Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. -*J. Anorg. Algem. Chem.* – 1954 -**276**. – P.209-226.
12. *Bacquet G., Bouysset C. and Hernandez D.* E.S.R. of Gd³⁺ in La₂O₃ and its solid solutions with CeO₂. - *J. Physique.* – 1976. - **37(12)**. – P.204-207.
13. *Bevan D.J.M. and Mann A.W.* The crystal structure of Y₇O₆F₉. - *Acta Cryst.* – 1975. -**31**. -P.1406-1411.
14. *Minkova N. and Aslanian S.* Isomorphic substitutions in the CeO₂-La₂O₃ system at 850 °C.- *Cryst. Res. Technol.* – 1989. -**24**. –P.351-354.
15. *Sung B. J., Kil C. W., Hee L. C.* The crystal structure of ionic conductor La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}. - *J. European Ceramic Society.* – 2004. -**24**.-P.1291-1294.
16. *Morris B.C., Flavell W.R., Mackrodt W.C. and Morris M.A.* Lattice parameter changes in the mixed oxide system La_xCe_{1-x}O_{2-x/2} – a combined experimental and theoretical study. - *J. Mater. Chem.* – 1993. -**3 (10)**. – P.1007.
17. *Sibieude F., Schiffmacher G. and Caro P.* Étude au microscope électronique de

- structures modulées dans les régions système $La_2O_3-CeO_2$ riches en La_2O_3 . - J. Solid State Chemistry. - 1978. - **23(3-4)** - P.361-367.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase Relation Studies in the $CeO_2-La_2O_3$ System at 1100 to 1500 °C // J. of the European Ceramic Society. - 2011. - **31 (7)**. - P.1277-1283.
19. Toropov S. A. Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems, chapter 3/ S. A. Toropov. - L.; Nauka, 1987. - 264 с.
20. Kuto T. Oxygen Ion conduction of fluorite-Type $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2}$ (Ln= lanthanide Element). - J. Electrochem Soc. - 1975. - P.142-147.
21. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, $Ln_2Ce_2O_7$ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). - J. of the Ceram. Soc. of Japan. -2003. - **111**. - P.902-906.
22. Kumar B. A., Sankaranarayanan V. Ionic transport properties in nanocrystalline $Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-\delta}$ (with A =Eu, Gd, Dy, and Ho) materials // Nanoscale Res Lett. -2010. - **5**. - P.637-643.
23. Andrievskaya E.R., Kornienko O. A., Sameljuk A.V., Sayir A. Phase Relation Studies in the $CeO_2-Eu_2O_3$ System at 600 to 1500 °C // J. of the European Ceramic Society - 2020. - **40**. - P.751-758.
24. Андрієвська Е. Р. Корниєнко О. А., Крючко А. В., Багатырева Ж. Д. Взаимодействие и свойства фаз в системе $La_2O_3-Eu_2O_3$ при 1500 °C // Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий: IX Международная конференция: тезисы докладов - Киев, 2016. - С. 21
25. Schneider S. J., Roth R. S. Phase equilibria in systems the rare-earth oxides. Part II. Solid state reaction in trivalent rare-earth oxide systems// Physics and chemistry. - 1960. - **64A (4)**.-P.318-332.
26. Андрієвська Е.Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония и иттрия с оксидами редкоземельных элементов: Монография. - К.: Наук. думка, 2010. - 470 с.

REFERENCES

1. Pinheiro D., Devi K. R. S., Karthik K., Jose A. and Sugunan S. Phytogetic $CeO_2-Sm_2O_3$ nanocomposites with enhanced catalytic activity for reduction of 4-nitrophenol. *Mater. Res. Express*. 2019, **6**: 08.
2. Sato K., Yugami H., Hashida T. Effect of rare-earth oxides on fracture properties of ceria ceramics. *J. of Materials Science*. 2004. **39**: 5765.
3. Zhu B., Tahara Y., Yasunaga K., Matsui T., Hori F., Iwase A. Study on analysis crystal structure in CeO_2 doped with Er_2O_3 or Gd_2O_3 . *Journal of Rare Earths*. 2010. **28**: 164.
4. Kimpton J., Randle T.H., Drennan J. Investigation of electrical conductivity as function of dopant-ion radius in the systems $Zr_{0.75}Ce_{0.08}M_{0.17}O_{1.92}$ (M = Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, Yb, Sc). *Solid State Ionics*. 2002. **149**: 89.
5. Anjana P. S., Joseph T., Sebastian M. T. Microwave dielectric properties of (1-x) $CeO_{2-x} RE_2O_3$ (RE=La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Tm, Yb, and Y) ($0 \leq x \leq 1$) ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010. **490**: 208.

6. Zhu B., Ohno H., Kosugi S., Hori F., Yasunaga K., Ishikawa N., Iwase A. Effects of swift heavy ion irradiation on the structure of Er₂O₃-doped CeO₂. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2010. **268**: 3199.
7. Garrido Pedrosa A.M., da Silva J.E.C., Pimentel P.M., Melo D.M.A., Silva F.R.G. Synthesis and optical investigation of systems involving mixed Ce and Er oxides. *Journal of Alloys and Compounds*. 2004. **374**: 223.
8. Maschio S., Aneggi E., Trovarelli A., Sergio V. Influence of erbia or europia doping on crystal structure and microstructure of ceria-zirconia (CZ) solid solutions. *Ceramics International*. 2008. **34**: 1327.
9. Ito T., Yoshino M., Iwasaki K., Matsui T., Nagasaki T. Photoluminescence of Er-containing metal oxide in U-band. *Proceedings of International Symposium on Eco Topia Science*. 2007. 128.
10. Sibieude, F., Hernandez, D. and Foex, M., *C.R. Acad. Sci.* 1974. **Ser. C, 278**, 1273
11. Brauer, G., Gradinger, H., Über heterotype Mischphasen bei Seltenerdoxyden. *Journal Anorg. Algem. Chem.* 1954. **276**: 209.
12. Bacquet G., Bouysset C. and Hernandez D. E.S.R. of Gd³⁺ in La₂O₃ and its solid solutions with CeO₂. *Journal Physique*. 1976. **37(12)**: 204
13. Bevan D.J.M. and Mann A.W. The crystal structure of Y₇O₆F₉. *Acta Cryst.* 1975. **B3**: 1411.
14. Minkova N. and Aslanian S. Isomorphic substitutions in the CeO₂-La₂O₃ system at 850 °C. *Cryst. Res. Technol.* 1989. **24**: 351.
15. Sung B. J., Kil C.W., Hee L. C. The crystal structure of ionic conductor La_xCe_{1-x}O_{2-x/2}. *Journal European Ceramic Society*. 2004. **24**: 1291.
16. Morris B.C., Flavell W.R., Mackrodt W.C. and Morris M.A. Lattice parameter changes in the mixed oxide system La_xCe_{1-x}O_{2-x/2} – a combined experimental and theoretical study. *Journal Mater. Chem.* 1993., **3 (10)**: 1007.
17. Sibieude F., Schiffmacher G. and Caro P. Étude au microscope électronique de structures modulées dans les régions système La₂O₃-CeO₂ riches en La₂O₃. *J. Solid State Chemistry*. 1978. **23(3-4)**: 361.
18. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameľjuk A.V., Ali Sayir Phase Relation Studies in the CeO₂-La₂O₃ System at 1100 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. – 2011. - **31 (7)**: 1277.
19. Toropov S. A. Phase Diagrams of the Refractory Oxide Systems, Binary systems, chapter 3/ S. A. Toropov. – L.; Nauka, 1987. – 264 p.
20. Kuto T. Oxygen Ion conduction of fluorite-Type Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2} (Ln=lanthanide Element) / T. Kuto, H. Obayashi. *Journal Electrochem Soc.* 1975. 142.
21. Yamamura H., Nishino H., Kakinuma K., Nomura K. Crystal phase and electrical conductivity in the pyrochlore-type composition systems, Ln₂Ce₂O₇ (Ln = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y and Yb). *Journal of the Ceram. Soc. of Japan*. 2003. **111**: 902.
22. Kumar B. A., Sankaranarayanan V. Ionic transport properties in nanocrystalline Ce_{0.8}A_{0.2}O_{2-δ} (with A =Eu, Gd, Dy, and Ho) materials. *Nanoscale Res Lett.* 2010. **5**: 637.
23. Andrievskaya E.R., Kornienko O. A. Sameľjuk A.V., Sayir A. Phase Relation

- Studies in the $CeO_2-Eu_2O_3$ System at 600 to 1500 °C. *Journal of the European Ceramic Society*. 2020.**40**: 751.
24. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Kryuchko A.V., Bogatyryova J.D. Phase reactions and properties of phases in the $La_2O_3-Eu_2O_3$ system at temperature of 1500 °C. *Abstract of IX International Conference "Materials and Coatings for Extreme Environments Performance: Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for their Production and Utilization"*. 2016. Kiev, Ukraine, 2016. – P. 21.
25. Schneider S. J. Phase equilibria in systems the rare-earth oxides. Part II. Solid state reaction in trivalent rare-earth oxide systems / S. J. Schneider, R. S. Roth // *Physics and chemistry*. – 1960. – Vol. 64A, No. 4. – P. 318–332.
26. Andrievskaya E. R. Phase equilibria in systems of hafnia, zirconia, and yttria with REE oxides: *Monograph*, Kyiv : Naukova Dumka, (2010), 470.

Надійшла 18.01.2020