

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СИСТЕМЕ $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$

*О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец*

*Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск*

С использованием теорий совершенных ионных растворов и субрегулярных ионных растворов проведено термодинамическое моделирование линий ликвидуса для двойных оксидных фазовых диаграмм и поверхностей ликвидуса для тройных оксидных фазовых диаграмм, составляющих систему  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ . Линия солидуса, ограничивающая существование твердого раствора в системе  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ , рассчитывалась с использованием теории регулярных ионных растворов. В ходе работы определены параметры применяемых моделей и температурные зависимости констант равновесия реакций перехода веществ из твердого состояния в жидкое, используемые для расчета фазовых диаграмм исследуемых систем. Большинство систем ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ) представляют собой диаграммы эвтектического типа с одной точкой эвтектики. Для вышеперечисленных систем, включающих  $\text{Cu}_2\text{O}$  как компонент, характерны достаточно низкие температуры эвтектического равновесия. Система  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  характеризуется наличием твердого раствора и точкой на линии ликвидуса, имеющей нулевой интервал кристаллизации. Фазовые диаграммы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$  характеризуются наличием обширной области равновесия оксидного расплава с твердым раствором  $[\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3]_{\text{тв.р.}}$ .

*Ключевые слова: система  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ; термодинамическое моделирование; фазовые равновесия.*

Использование редкоземельных элементов (РЗМ) в качестве элементов-раскислителей при производстве меди и сплавов на ее основе [1, 2] требует данных не только по термодинамике процессов, происходящих в металлическом расплаве, но также и сведений о сопряженном с жидким металлом оксидном шлаковом расплаве, содержащем оксиды РЗМ.

В литературе практически не встречается данных о диаграммах состояния систем вида «оксид меди  $\text{Cu}_2\text{O}$  – оксид/оксиды РЗМ». Целью данной работы является построение двойных и тройных диаграмм состояния, входящих в систему  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ .

Подробно методика моделирования диаграмм состояния оксидных систем приведена в работах [3, 4]. Расчет должен опираться на координаты (состав и температура) наиболее надежно определенных характерных точек на диаграммах: точек эвтектических, перитектических, фазовых переходов (например, плавления веществ в исследуемой системе) и т. п. Таким образом, для моделирования диаграмм состояния необходимы сведения о температу-

рах и теплотах плавления веществ исследуемой системы. В табл. 1 приведены данные для веществ, составляющих систему  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ . В табл. 2 приведены температурные зависимости констант равновесия процесса перехода веществ из твердого состояния в жидкое, рассчитанные по формуле (использованы сведения из табл. 1):

$$\lg K_{\text{пл}} = -\frac{\Delta_m H_{T_m^0}^{\circ}}{2,3026RT} + \frac{\Delta_m H_{T_m^0}^{\circ}}{2,3026RT_m^{\circ}}. \quad (1)$$

Здесь  $K_{\text{пл}}$  – константа равновесия перехода твердого вещества в жидкое состояние;  $\Delta_m H_{T_m^0}^{\circ}$  – теплота плавления вещества, Дж/моль;  $T_m^{\circ}$  – температура плавления вещества, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

Для моделирования линий ликвидуса фазовых диаграмм  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  и поверхностей ликвидуса фазовых диаграмм  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  использовалось приближение теории совершенных ионных растворов [3]. Согласно этой теории

Таблица 1  
Данные о температурах и теплотах плавления веществ

Вещество	$T_m^0$ , °C	$\Delta_m H_{T_m^0}^0$ , Дж/моль
$\text{Cu}_2\text{O}$	1242 [5]	64300 [5]
$\text{CeO}_2$	2397 [6]	79549 [7]
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	2210 [8]	83736 [7]
$\text{La}_2\text{O}_3$	2301 [9]	78000 [9]

Таблица 2  
Температурные зависимости для констант равновесия, характеризующих процесс перехода вещества из твердого состояния в жидкое

Вещество	$\lg K$
$\text{Cu}_2\text{O}$	$-3359/T + 2,217$
$\text{CeO}_2$	$-4155/T + 1,556$
$\text{Ce}_2\text{O}_3$	$-4374/T + 1,762$
$\text{La}_2\text{O}_3$	$-4074/T + 1,583$

Таблица 3  
Сведения о координатах эвтектического равновесия в исследуемых системах

Система	$T_{\text{эвт}}$ , °C	Состав (в ионных долях)			
		$x_{(\text{Cu}^+)}$	$x_{(\text{Ce}^{4+})}$	$x_{(\text{Ce}^{3+})}$	$x_{(\text{La}^{3+})}$
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$	1208	0,9436	0,0564	–	–
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3$	1118	0,7964	–	0,2036	–
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$	1114	0,7898	–	–	0,2102
$\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$	1784	–	0,3429	0,6571	–
$\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	1584	–	–	0,5050	0,4950
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$	1102	0,7708	0,0341	0,1951	–
$\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$	1035	0,6670	–	0,1616	0,1714

при одном общем анионе активность соединения в исследуемой системе равна ионной доле катиона, при этом учитывается количество катионов в формуле вещества. По результатам расчета эти системы представляют собой диаграммы эвтектического типа с одной точкой эвтектики (табл. 3).

Для указанных выше систем в литературе практически нет данных о виде фазовых диаграмм. Для системы  $\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$  по результатам проведенного авторами работы [10] моделирования имеются сведения о наличии эвтектического превращения при температуре 1803 °C. Имеются данные о наличии соединения  $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{La}_2\text{O}_3$  ( $\text{CuLaO}_2$ ) в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$  [11–14]. Практически все исследователи указывают на твердофазный распад данного соединения, то есть на то, что это соединение не может находиться в равновесии с оксидным расплавом.

Только в работе [14] в ячейке EMF при температурах порядка 1012 °C появилась жидкая фаза, однако авторы работы никак не объясняют данный результат и, тем более, не связывают его с плавлением  $\text{CuLaO}_2$  или образованием эвтектики с участием этого соединения. По результатам проведенного нами моделирования соединение  $\text{CuLaO}_2$  распадается при температуре 1100 °C без выхода на линию ликвидуса.

Результаты расчета поверхностей ликвидуса фазовых диаграмм систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 1 и 2 соответственно.

Моделирование линии ликвидуса системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  проводилось с использованием приближения теории субрегулярных ионных растворов [3], согласно которому активности компонентов раствора равны:

$$\lg a_1 = v_1 \lg x_1 + \frac{v_1 [3x_1^2 x_2^2 Q_{1112} + x_1 x_2^2 (2 - 3x_1) Q_{1122} + x_2^3 (1 - 3x_1) Q_{1222}]}{2,3026RT}; \quad (2)$$

$$\lg a_2 = v_2 \lg x_2 + \frac{v_2 [x_1^3 (1 - 3x_2) Q_{1112} + x_1^2 x_2 (2 - 3x_2) Q_{1122} + 3x_1^2 x_2^2 Q_{1222}]}{2,3026RT}, \quad (3)$$

где  $v_i$  – число катионов в молекуле компонента;  $x_i$  – ионная доля компонента;  $Q_{ijkl}$  – энергетические параметры теории, Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

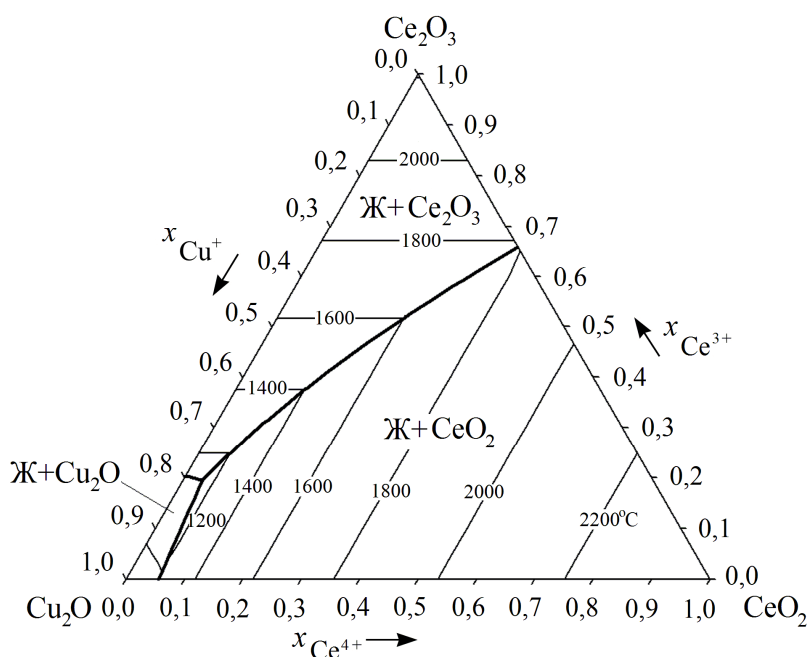


Рис. 1. Результаты расчета поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$

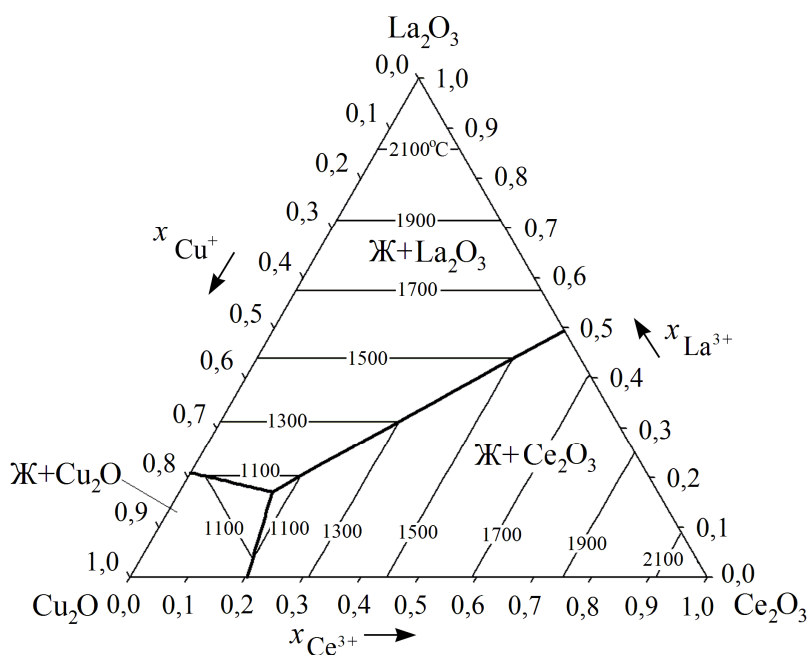


Рис. 2. Результаты расчета поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$

Моделирование линии солидуса, ограничивающей область существования твердого раствора в системе  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ , проводилось с использованием теории регулярных ионных растворов [3], согласно которой активности равны:

$$\lg a_1 = v_1 \lg x_1 + \frac{v_1 x_2^2 Q_{12}}{2,3026RT}; \quad (4)$$

$$\lg a_2 = v_2 \lg x_2 + \frac{v_2 x_1^2 Q_{12}}{2,3026RT}, \quad (5)$$

где  $v_i$  – число катионов в молекуле компонента;  $x$  – ионная доля компонента;  $Q_{12}$  – энергетический параметр теории, Дж/моль;  $T$  – температура, К;  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/моль·К.

В ходе моделирования фазовой диаграммы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  с использованием нескольких характерных точек для поиска энергетических параметров применяемых моделей составлялась система нелинейных уравнений, которая решалась с использованием метода Ньютона. После того, как энергетические параметры были найдены, линии ликвидуса и солидуса рассчитывались целиком.

Результаты моделирования фазовой диаграммы системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  приведены на рис. 3. При моделировании учитывалась возможность образования твердых растворов в данной системе [15]. Согласно результатам расчета линия ликвидуса системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$

характеризуется точкой минимума, имеющей нулевой интервал кристаллизации, что совпадает с данными работы [16]. Энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов оказались равными (Дж/моль):  $Q_{1112} = -20\,816$ ;  $Q_{1122} = -16\,679$ ;  $Q_{1222} = -61\,445$ . Энергетический параметр теории регулярных ионных растворов равен  $Q_{12} = -6843$  Дж/моль.

Для расчета поверхностей ликвидуса систем  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  (рис. 4) и  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$  (рис. 5) использовалась совокупность теорий совершенных ионных растворов, субрегулярных ионных растворов и регулярных ионных растворов. Для системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  вводились дополнительные перекрестные энергетические параметры теории субрегулярных ионных растворов, которые подбирались методом последовательных итераций. Численно эти параметры оказались равны (Дж/моль):  $Q_{1123} = -20\,565$ ;  $Q_{1223} = -51\,538$ ;  $Q_{1233} = -30\,722$ .

Таким образом, по результатам моделирования при добавлении в систему с простой эвтектикой  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$  третьего компонента  $\text{La}_2\text{O}_3$ , фазовая диаграмма тройной оксидной системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  характеризуется обширной областью равновесия оксидного расплава с твердым раствором  $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$ . Диаграмма состояния системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$  также характеризуется наличием области равновесия оксидного расплава с твердым раствором  $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$ .

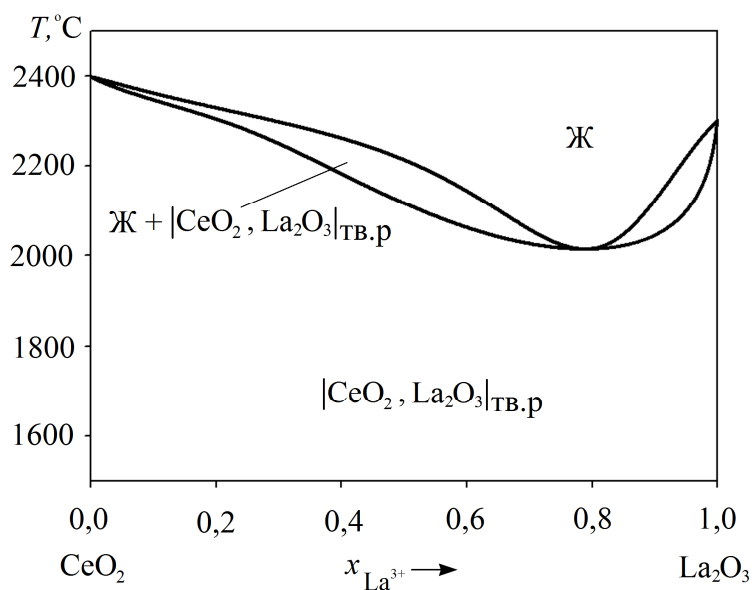


Рис. 3. Результаты расчета фазовой диаграммы системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$

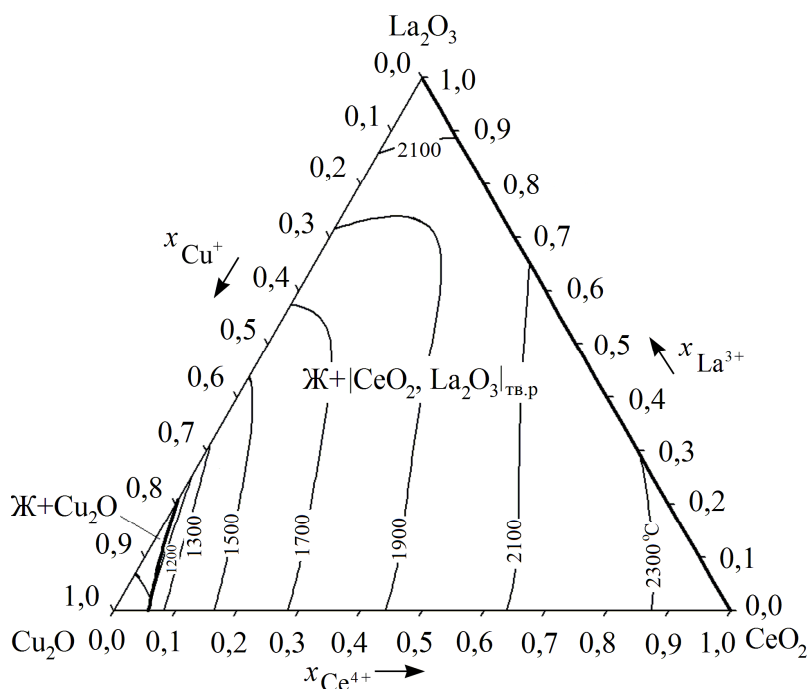


Рис. 4. Результаты расчета поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$

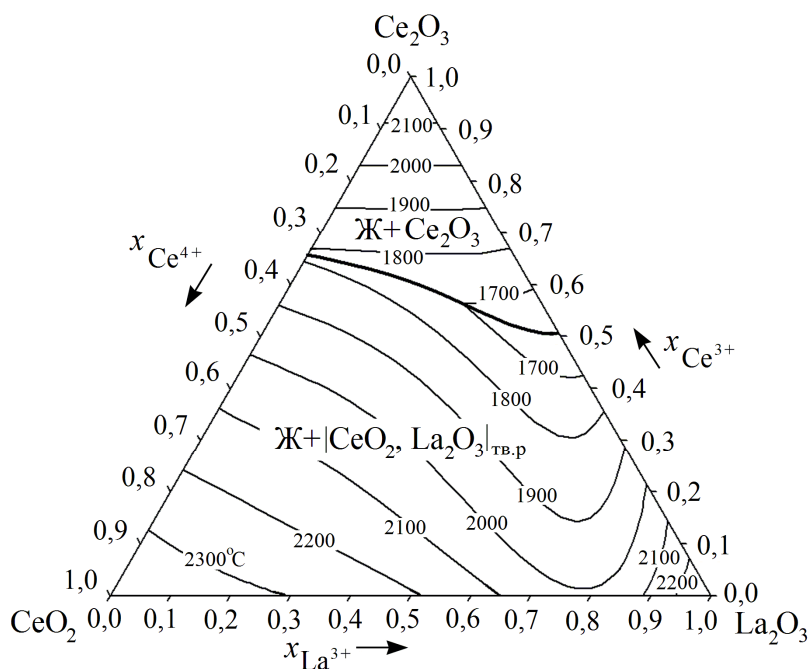


Рис. 5. Результаты расчета поверхности ликвидуса фазовой диаграммы системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$

### Выводы

Проведено термодинамическое описание фазовых равновесий в двойных и тройных диаграммах состояния, составляющих систему  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ . Определены термодинамические модели и их параметры, необходимые для описания фазовых диаграмм ис-

следуемых систем. По результатам расчета показано, что системы  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  представляют собой диаграммы эвтектического типа с одной точкой эвтектики. Для вышеперечисленных систем, включающих  $\text{Cu}_2\text{O}$  как

компонент, характерны достаточно низкие температуры эвтектического равновесия, которое смещено по составу в сторону больших концентраций оксида меди. Также показано, что соединение  $\text{CuLaO}_2$  в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$  распадается при температуре  $1100^\circ\text{C}$  без выхода на линию ликвидуса. Системы  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$  характеризуются наличием твердого раствора  $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{тв.р.}}$ .

Работа осуществлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 16-38-60144 мол\_а\_дк.

### Литература

1. Куликов, И.С. Раскисление металлов / И.С. Куликов. – М.: Металлургия, 1975. – 504 с.
2. Судавацова, В.С. Влияние лития, бора, магния и иттрия на активность кислорода в жидкой меди / В.С. Судавацова, М.В. Михайловская, А.В. Калмыков // Расплавы. – 1987. – Т. 1, № 2. – С. 43–46.
3. Михайлов, Г.Г. Термодинамика металлургических процессов и систем / Г.Г. Михайлов, Б.И. Леонович, Ю.С. Кузнецов. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2009. – 520 с.
4. Михайлов, Г.Г. Фазовые равновесия в многокомпонентных системах с жидкими цветными металлами / Г.Г. Михайлов, Е.А. Трофимов, А.Ю. Сидоренко. – М.: Издат. Дом МИСиС, 2014. – 158 с.
5. Химическая энциклопедия: в 5 т. / под ред. И.Л. Кнунянца. – М.: Сов. энцикл, 1990. – Т. 2. – 671 с.
6. Мордовин, О.А. Определение температур плавления окислов редкоземельных элементов / О.А. Мордовин, Н.И. Тимофеева, Л.Н. Дроздова // Неорганические материалы. – 1967. – Т. III, № 1. – С. 187–189.
7. Физико-химические свойства окислов. Справочник / под ред. Г.В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1969. – 456 с.
8. Sata, T. Some material properties of cerium sesquioxide / T. Sata, M. Yoshimura // J. Ceram. Assoc. Japan. – 1968. – Vol. 76, no. 4. – P. 116–122.
9. Ushakov, S.V. Direct measurements of fusion and phase transition enthalpies in lanthanum oxide / S.V. Ushakov, A. Navrotsky // Journal of Materials Research. – 2011. – Vol. 26, no. 7. – P. 845–847. DOI: 10.1557/jmr.2010.79
10. Zinkevich, M. Thermodynamic modelling of the cerium–oxygen system / M. Zinkevich, D. Djurovic, F. Aldinger // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 989–1001. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.02.044
11. Thermodynamic stability of ternary oxides in  $\text{Ln}-\text{M}-\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$ ;  $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ ) systems / A.N. Petrov, V.A. Cherepanov, A.Yu. Zuyev, V.M. Zhukovsky // Journal of Solid State Chemistry. – 1988. – Vol. 77, no. 1. – P. 1–14. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90083-7
12.  $\text{LaCuO}_{2.5+x}$  and  $\text{YCuO}_{2.5+x}$  delafossites: materials with triangular  $\text{Cu}^{2+\delta}$  planes / R.J. Cava, H.W. Zandbergen, A.P. Ramirez et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 1993. – Vol. 104, no. 2. – P. 437–452. DOI: 10.1006/jssc.1993.1179
13. Kucharski, R. Reduction and oxidation of simple oxocuprates / R. Kucharski, Z. Gontarz // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. – 2000. – Vol. 60, no. 1. – P. 219–227. DOI: 10.1023/A:1010121913036
14. Jacob, K.T. Phase relations in the system  $\text{Cu}-\text{La}-\text{O}$  and thermodynamic properties of  $\text{CuLaO}_2$  and  $\text{CuLa}_2\text{O}_4$  / K.T. Jacob, K.P. Jayadevan // Journal of Materials Science. – 2002. – Vol. 37, no. 8. – P. 1611–1620. DOI: 10.1023/A:1014957910889
15. Minkova, N. Isomorphic substitutions in the  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  system at  $850^\circ\text{C}$  / N. Minkova, S. Aslanian // Crystal Research and Technology. – 1989. – Vol. 24, no. 4. – P. 351–354. DOI: 10.1002/crat.2170240402
16. Measurement and calculation of the  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{LaO}_{1.5}$  phase diagram / Y. Du, M. Yashima, T. Koura et al. // Calphad. – 1996. – Vol. 20, no. 1. – P. 95–108. DOI: 10.1016/0364-5916(96)00017-X

**Самойлова Ольга Владимировна**, канд. хим. наук, научный сотрудник, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [samoilovaov@susu.ru](mailto:samoilovaov@susu.ru).

**Михайлов Геннадий Георгиевич**, д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [mikhailovgg@susu.ru](mailto:mikhailovgg@susu.ru).

**Макровец Лариса Александровна**, инженер кафедры материаловедения и физико-химии материалов, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск; [makrovetscla@susu.ru](mailto:makrovetscla@susu.ru).

*Поступила в редакцию 2 декабря 2016 г.*

---

DOI: 10.14529/met170102

### THERMODYNAMIC DESCRIPTION OF PHASE EQUILIBRIA IN THE $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ SYSTEM

**O.V. Samoylova**, [samoilovaov@susu.ru](mailto:samoilovaov@susu.ru),

**G.G. Mikhailov**, [mikhailovgg@susu.ru](mailto:mikhailovgg@susu.ru),

**L.A. Makrovets**, [makrovetscla@susu.ru](mailto:makrovetscla@susu.ru)

*South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation*

Thermodynamic modeling of liquidus lines for binary oxide phase diagrams and liquidus surfaces for ternary oxide phase diagrams that make up the  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  system was performed using the theories of ideal ionic solutions and subregular ionic solutions. Solidus line, limiting the existence of a solid solution in the  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  system, was calculated using the theory of regular ionic solutions. The values of parameters of the used theories and the temperature dependence of the equilibrium constants of transition from solid to liquid, used to calculate the phase diagrams of the investigation systems, were determined during this work. Most of the systems ( $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$ ) are eutectic type diagrams with one eutectic point for each diagram. For the above systems including  $\text{Cu}_2\text{O}$  as a component, it was concluded that these systems are characterized by sufficiently low eutectic equilibrium temperatures. The  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  system is characterized by the presence of a solid solution and a point on the liquidus line, having a zero crystallization interval. Phase diagrams  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3-\text{Ce}_2\text{O}_3$  are characterized by a vast area of the equilibrium of oxide melt with the solid solution  $|\text{CeO}_2, \text{La}_2\text{O}_3|_{\text{ss}}$ .

*Keywords:*  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  system; thermodynamic modelling; phase equilibria.

#### References

1. Kulikov I.S. *Raskislenie metallov* [Deoxidation of Metals]. Moscow, Metallurgiya Publ., 1975. 504 p.
2. Sudavtsova V.S., Mikhaylovskaya M.V., Kalmykov A.V. [Influence of Lithium, Boron, Magnesium and Yttrium on Oxygen Activity in the Liquid Copper]. *Raspilavy*, 1987, vol. 1, no. 2, pp. 43–46. (in Russ.)
3. Mikhailov G.G., Leonovich B.I., Kuznetsov Yu.S. *Termodinamika metallurgicheskikh protsessov i sistem* [Thermodynamics of Metallurgical Processes and Systems]. Moscow, MISiS Publ., 2009. 520 p.
4. Mikhailov G.G., Trofimov E.A., Sidorenko A.Yu. *Fazovye ravnovesiya v mnogokomponentnykh sistemakh s zhidkimi tsvetnymi metallami* [Phase Equilibria in the Multicomponent Systems with Liquid Non-Ferrous Metals]. Moscow, MISiS Publ., 2014. 158 p.

5. Knunyants I.L. *Khimicheskaya entsiklopediya. T. 2* [Chemical Encyclopedia. Vol. 2]. Moscow, Sovetskaya Entsiklopedia Publ., 1990. 671 p.
6. Mordovin O.A., Timofeeva N.I., Drozdova L.N. [Determination of Melting Temperatures of Oxides of Rare Earth Elements]. *Neorganicheskie materialy*, 1967, vol. III, no. 1, pp. 187–189. (in Russ.)
7. Samsonov G.V. *Fiziko-khimicheskie svoystva okislov* [Physico-Chemical Properties of Oxides]. Moscow, Metallurgiya Publ, 1969. 456 p.
8. Sata T., Yoshimura M. Some Material Properties of Cerium Sesquioxide. *J. Ceram. Assoc. Japan*, 1968, vol. 76, no. 4, pp. 116–122.
9. Ushakov S.V., Navrotsky A. Direct Measurements of Fusion and Phase Transition Enthalpies in Lanthanum Oxide. *Journal of Materials Research*, 2011, vol. 26, no. 7, pp. 845–847. DOI: 10.1557/jmr.2010.79
10. Zinkevich M., Djurovic D., Aldinger F. Thermodynamic Modelling of the Cerium–Oxygen System. *Solid State Ionics*, 2006, vol. 177, pp. 989–1001. DOI: 10.1016/j.ssi.2006.02.044
11. Petrov A.N., Cherepanov V.A., Zuyev A.Yu., Zhukovsky V.M. Thermodynamic Stability of Ternary Oxides in Ln–M–O (Ln = La, Pr, Nd; M = Co, Ni, Cu) Systems. *Journal of Solid State Chemistry*, 1988, vol. 77, no. 1, pp. 1–14. DOI: 10.1016/0022-4596(88)90083-7
12. Cava R.J., Zandbergen H.W., Ramirez A.P., Takagi H., Chen C.T., Krajewski J.J., Peck Jr. W.F., Waszczak J.V., Meigs G., Roth R.S., Schneemeyer L.F.  $\text{LaCuO}_{2.5+x}$  and  $\text{YCuO}_{2.5+x}$  Delafossites: Materials with Triangular  $\text{Cu}^{2+\delta}$  Planes. *Journal of Solid State Chemistry*, 1993, vol. 104, no. 2, pp. 437–452. DOI: 10.1006/jssc.1993.1179
13. Kucharski R., Gontarz Z. Reduction and Oxidation of Simple Oxocuprates. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2000, vol. 60, no. 1, pp. 219–227. DOI: 10.1023/A:1010121913036
14. Jacob K.T., Jayadevan K.P. Phase Relations in the System Cu–La–O and Thermodynamic Properties of  $\text{CuLaO}_2$  and  $\text{CuLa}_2\text{O}_4$ . *Journal of Materials Science*, 2002, vol. 37, no. 8, pp. 1611–1620. DOI: 10.1023/A:1014957910889
15. Minkova N., Aslanian S. Isomorphic Substitutions in the  $\text{CeO}_2-\text{La}_2\text{O}_3$  System at 850 °C. *Crystal Research and Technology*, 1989, vol. 24, no. 4, pp. 351–354. DOI: 10.1002/crat.2170240402
16. Du Y., Yashima M., Koura T., Kakihana M., Yoshimura M. Measurement and Calculation of the  $\text{ZrO}_2-\text{CeO}_2-\text{LaO}_{1.5}$  Phase Diagram. *Calphad*, 1996, vol. 20, no. 1, pp. 95–108. DOI: 10.1016/0364-5916(96)00017-X

Received 2 December 2016

---

**ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ**

Самойлова, О.В. Термодинамическое описание фазовых равновесий в системе  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  / О.В. Самойлова, Г.Г. Михайлов, Л.А. Макровец // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». – 2017. – Т. 17, № 1. – С. 16–23. DOI: 10.14529/met170102

**FOR CITATION**

Samoylova O.V., Mikailov G.G., Makrovets L.A. Thermodynamic Description of Phase Equilibria in the  $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CeO}_2-\text{Ce}_2\text{O}_3-\text{La}_2\text{O}_3$  System. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Metallurgy*, 2017, vol. 17, no. 1, pp. 16–23. (in Russ.) DOI: 10.14529/met170102