

## Неорганічна хімія

УДК 544:(344.3+015.35):546:(655'56'26'):548.734

### ФАЗОВІ РІВНОВАГИ У ПОТРІЙНІЙ СИСТЕМІ Се–Cu–C ПРИ 400 °C та 600 °C

М. Гембара<sup>1\*</sup>, А. Павленко<sup>1</sup>, В. Бабіжецький<sup>1</sup>, Б. Котур<sup>1</sup>,  
Р. Серкіз<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна  
e-mail: hembaramikola@gmail.com;

<sup>2</sup>Львівський національний університет імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, 79005 Львів, Україна  
e-mail: rserkiz@gmail.com

Методами рентгенофазового та рентгеноструктурного аналізів та енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії вивчено фазові рівноваги у системі Се–Cu–C при 600 °C та 400 °C. Побудовано ізотермічні перерізи діаграми стану в концентраційному інтервалі 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Се, відповідно. Підтверджено існування двох бінарних карбідів  $\alpha$ -CeC<sub>2</sub> та Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub> у подвійній системі Се–C та п'ятьох бінарних сполук CeCu<sub>6</sub>, CeCu<sub>5</sub>, CeCu<sub>4</sub>, CeCu<sub>2</sub> та CeCu у подвійній системі Се–Cu. Тернарних сполук у системі не виявлено.

*Ключові слова:* потрійна система, фазові рівноваги, карбіди рідкісноземельних елементів, кристалічна структура.

DOI: <https://doi.org/10.30970/vch.5901.003>

Потрійні системи  $R$ – $T$ – $C$  ( $R$  = рідкісноземельний метал (РЗМ),  $T$  =  $3d$ -метал) привертають інтерес, оскільки в них утворюються сполуки з кристалохімічними особливостями. Особливий інтерес становлять системи з Церієм, де утворюються сполуки з цікавими фізичними властивостями. Зокрема, Церій в окремих сполуках може виявляти змінну валентність. Сьогодні вивчено фазові рівноваги у потрійних системах Се– $T$ – $C$  з  $T$  = Cr, Mn, Fe, Co, Ni (табл. 1). Також у табл. 1 зображено склади тернарних сполук, які утворюються в цих системах, та відповідні їм структурні типи. Для сполук, для яких не наведено структурний тип, кристалічну структуру не досліджено.

Відомостей про дослідження ізотермічних перерізів діаграм стану систем та існування тернарних сполук з Cu, а також з Sc, V, Ti та Zn немає.

Мета нашої праці – побудова ізотермічного перерізу діаграми стану системи Се–Cu–C при 600 °C та 400 °C в концентраційних інтервалах 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Се, відповідно. Подвійні системи Се–Cu і Се–C, які обмежують досліджувану потрійну, вивчені достатньою мірою. Натомість систему Cu–C систематично не вивчали.

Таблиця 1

Стан дослідженості фазових рівноваг та відомі тернарні сполуки систем  
Ce–T–C (T = Cr, Mn, Fe, Co, Ni)

Table 1

Investigated Ce–T–C (T = Cr, Mn, Fe, Co, Ni) systems and occurring ternary compounds

Cr*	Mn*	Fe**	Co***	Ni***
Ce <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (CT Ho <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> C <sub>3</sub> ) [1];	Ce <sub>3,67</sub> MnC <sub>6</sub> (CT La <sub>3,67</sub> FeC <sub>6</sub> ) [9];	Ce <sub>4</sub> FeC <sub>6</sub> (CT Nd <sub>4</sub> FeC <sub>6</sub> ) [12]; Ce <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>3</sub> [9, 4];	CeCoC <sub>2</sub> (CT CeCoC <sub>2</sub> ) [14, 15]	CeNiC <sub>2</sub> (CT CeNiC <sub>2</sub> ) [16, 17]; Ce <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> C <sub>3</sub> (CT La <sub>2</sub> Ni <sub>5</sub> C <sub>3</sub> ) [18]; Ce <sub>2</sub> Ni <sub>22</sub> C <sub>3-x</sub> (CT Ce <sub>2</sub> Ni <sub>22</sub> C <sub>3-x</sub> ) [19, 20]
Ce <sub>29</sub> Cr <sub>6</sub> C <sub>28</sub> (CT Ce <sub>29</sub> Cr <sub>6</sub> C <sub>28</sub> ) [8]	Ce <sub>2</sub> Mn <sub>17</sub> C <sub>3-x</sub> (CT Pr <sub>2</sub> Mn <sub>17</sub> C <sub>3-x</sub> ) [10]; CeMn <sub>11</sub> C <sub>2-x</sub> (CT LaMn <sub>11</sub> C <sub>2-x</sub> ) [11]	Ce <sub>3,67</sub> FeC <sub>6</sub> (CT La <sub>3,67</sub> FeC <sub>6</sub> ) [9]; Ce <sub>10</sub> Fe <sub>3</sub> C <sub>17</sub> [9, 3]; Ce <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (CT Nd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> C <sub>6</sub> ) [12]; Ce <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> C <sub>7</sub> [4]; Ce <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> C (CT Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B) [13]		

Досліджені при: \* – 600 °C [1, 2]; \*\* – 400 °C, 800 °C, 950 °C [3–5]; \*\*\* – 400 °C [6, 7].

Для виготовлення зразків використовували церій у вигляді компактного металу з вмістом основного елемента ~99,99 мас. %, порошок хрому чистотою ~98,5 мас. % і графітовий стержень чистотою ~99,9995 мас. % C. Графіт подрібнювали до порошка за допомогою агатової ступки. Порошкоподібний церій одержували за допомогою напилка з берилієвої бронзи, щоб уникнути магнітних домішок у сплавах, на випадок дослідження магнітних властивостей утворених сполук. Наважки церію готували безпосередньо перед синтезом. Шихту з подрібнених компонентів, зважену з точністю до 0,001 г загальною масою 0,500 або 1,000 г, ретельно перемішували і пресували в таблетки за допомогою прес-форми і гідравлічного преса П-10 з електричним приводом за кімнатної температури і тиску ~1,2 ГПа. Втрати шихти у виготовленні таблеток не перевищували 1 мас. %. Усі роботи з підготовки шихти виконували на повітрі. Спресовані таблетки сплавляли в електродуговій печі на мідному, охолоджуваному водою поді з використанням вольфрамового електрода в атмосфері аргону, додатково очищеного попереднім плавленням губчастого титану (Ti-гетер). Синтезовані сплави зважували і запаювали у кварцові ампули (під вакуумом). Ампули зі сплавами відпалювали 6 та 12 тижнів при 600 °C та 400 °C, відповідно, у муфельній печі МП-60 з автоматичним регулюванням температури з точністю ±10 °C. Після відпалювання ампули зі сплавами гартували у холодній воді.

Склад синтезованих зразків для побудови діаграми фазових рівноваг узгоджували за вихідним складом шихти, результатами рентгенофазового аналізу (РФА) та, в окремих випадках, підтверджували методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС). Фазовий склад синтезованих зразків визначали за результатами РФА дифрактограм порошків (дифрактометр STOE STADI P, випромінювання MoK<sub>α1</sub>), використовуючи програму STOE WinXPOW [21]. Кристалічну структуру сполук вивчали за допомогою рентгеноструктурного аналізу (РСА) рентгенограм порошка, використовуючи пакет програм WinCSD [22]. Для підтвердження фазового складу окремих фазових областей виготовляли мікрошліфи відповідних зразків та проводили їхній аналіз методом енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (ЕДРС, установка РЭММА-102-02). Визначали лише кількісний вміст елементів-металів у кожній з виявлених фаз.

Для дослідження системи Ce–Cu–C синтезовано 15 сплавів, у тім числі чотири подвійні та одинадцять потрійних. Хімічний і фазовий склад відпалених зразків та фазові рівноваги системи при 600 °C та 400 °C в концентраційних інтервалах 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Ce, відповідно, побудовані за результатами РФА цих зразків, наведені на рис. 1. Вибір температур відпалу сплавів та відповідні їм температурні інтервали досліджень проведено з урахування температур плавлення евтектик у подвійних системах. За результатами РФА та ЕДРС зразків підтверджено існування таких бінарних сполук: CeCu<sub>6</sub>, CeCu<sub>5</sub>, CeCu<sub>4</sub>, CeCu<sub>2</sub>, CeCu, α-CeC<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Бінарної сполуки CeCu<sub>3,6</sub> (СТ Gd<sub>14</sub>Ag<sub>51</sub> [23]) у системі не виявлено. У подвійній системі Cu–C за умов дослідження сполук не виявлено, а взаємна розчинність компонентів за результатами РСА практично відсутня, що добре узгоджується з літературними даними [24–25]. При 600 °C та 400 °C розчинності у бінарних сполуках систем Ce–Cu та Ce–C третього компонента у потрійній системі також практично немає. Про це свідчить незмінність параметрів комірок бінарних сполук у досліджених потрійних та подвійних сплавах. Уточнені значення параметрів елементарних комірок бінарних сполук систем Ce–Cu і Ce–C добре корелюють з літературними даними. Ці дані наведені у табл. 2. У потрійній системі Ce–Cu–C при 600 °C та 400 °C у концентраційних інтервалах 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Ce, відповідно, тернарних сполук не виявлено.

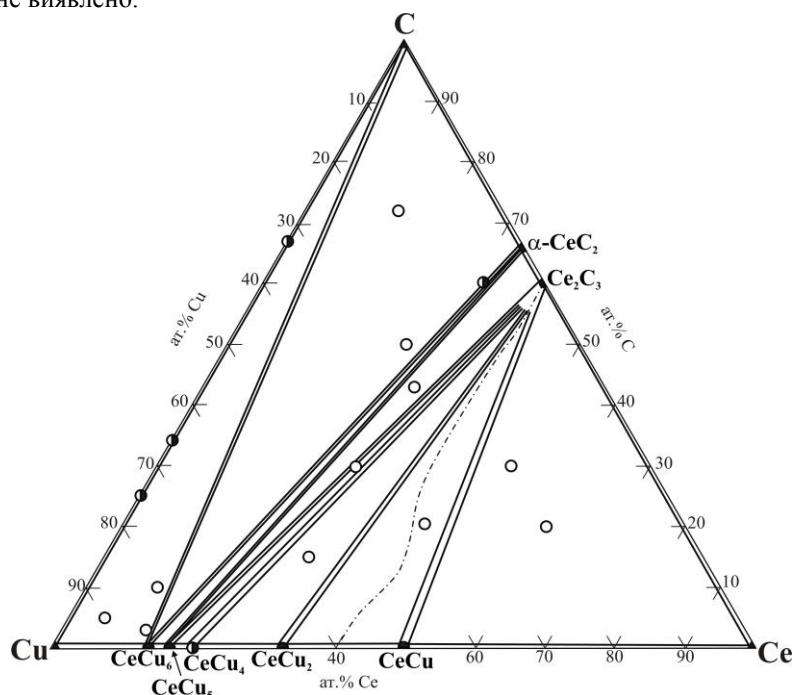


Рис. 1. Ізотермічні перерізи системи Ce–Cu–C при 600 °C та 400 °C в інтервалах 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Ce, відповідно; хімічний та фазовий склад зразків

(○ – три; ● – двофазні зразки)

Fig. 1. Isothermal sections of the Ce–Cu–C phase diagram at 600 °C and 400 °C in the ranges 0–40.0 and 40.0–100 at. % Ce, respectively; chemical and phase composition of the samples

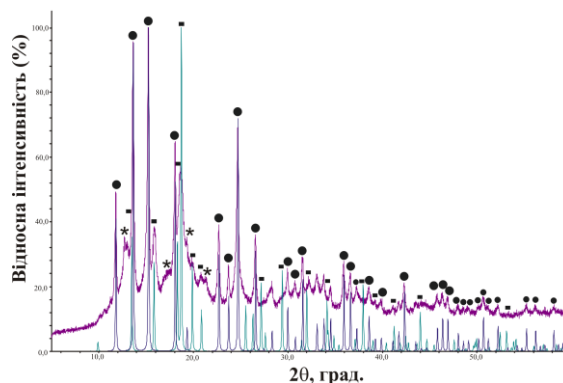
(○ – three; ● – two phase alloys)

Таблиця 2  
Кристалографічні характеристики бінарних сполук систем Се–С і Се–CuTable 2  
Crystallographic characteristics of the binary compounds of the systems Ce–C and Ce–Cu

Сполука	СТ	СП	ПГ	Параметри комірки, Å		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
$\alpha$ -CeC <sub>2</sub>	CaC <sub>2</sub>	<i>I</i> 6	<i>I</i> 4/ <i>mmm</i>	3,878(2)		6,487(2)
Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	<i>cI</i> 40	<i>I</i> $\bar{4}$ 3 <i>d</i>	8,4472(5)		
CeCu <sub>6</sub>	CeCu <sub>6</sub>	<i>oP</i> 28	<i>Pnma</i>	8,111(3)	5,101(4)	10,160(3)
CeCu <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub>	<i>hP</i> 6	<i>P6/mmm</i>	5,145(3)		4,111(2)
*CeCu <sub>4</sub>	CeCu <sub>4</sub>	<i>oP</i> 20	<i>не відома</i>	4,54	8,1	9,19
CeCu <sub>2</sub>	KNg <sub>2</sub>	<i>oI</i> 12	<i>Imma</i>	4,424(2)	7,054(1)	7,472(3)
CeCu	$\beta$ -FeB	<i>oP</i> 8	<i>Pnma</i>	7,311(2)	4,342(3)	6,381(2)

\*Дані взяті з роботи [26].

На рис. 2 продемонстровано фазовий аналіз дифрактограми сплаву складу Ce<sub>30</sub>Cu<sub>40</sub>C<sub>30</sub>. За результатами РФА у сплаві існують три фази: Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, CeCu<sub>5</sub> та CeCu<sub>4</sub>. Оскільки кристалічну структуру сполуки CeCu<sub>4</sub> повністю не досліджено (відома сингонія і параметри елементарної комірки [26, 27]), тому її детальний РСА не проводили. Склад сполуки CeCu<sub>4</sub> підтверджений методами РФА та ЕДРС (Ce:Cu = 19(2):81(2) ат. %). Склад сполуки CeCu<sub>5</sub> також відповідає вихідній стехіометрії згідно з результатами ЕДРС (Ce:Cu = 16(2):84(2) ат. %). Кількісно вміст С у фазах не досліджували у зв'язку з низькою чутливістю методу ЕДРС до виявлення легких елементів. Дані по РФА та ЕДРС фаз в окремих зразках подано у табл. 3. На рис. 3, *a* зображено мікроструктуру зразка складу Ce<sub>13</sub>Cu<sub>84</sub>C<sub>3</sub>. Мікроструктурним методом аналізу та ЕДРС підтверджено наявність у зразку трьох фаз, що узгоджується з результатами РСА. Фаза зі співвідношенням Ce:Cu = 13(2):87(1) ат. % відповідає бінарній сполуці CeCu<sub>6</sub>. Дві інші фази – мідь та вуглець (графіт). РФА, РСА та ЕДРС інших сплавів підтвердили наведені на рис. 1 фазові області.

Рис. 2. Експериментальний профіль дифрактограми сплаву Ce<sub>30</sub>Cu<sub>40</sub>C<sub>30</sub>.Фази: ● – Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>; ■ – CeCu<sub>5</sub>; \* – CeCu<sub>4</sub>Fig. 2. XRD powder profile of the alloy Ce<sub>30</sub>Cu<sub>40</sub>C<sub>30</sub>.Phases: ● – Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>; ■ – CeCu<sub>5</sub>; \* – CeCu<sub>4</sub>

Таблиця 3

Результати РФА та ЕДРС\* окремих сплавів системи Ce–Cu–C при 600 °C

Table 3

Results of the X-ray phase and EDX analyzes of some alloys  
 in the system Ce–Cu–C at 600 °C

№ сплаву	Склад сплаву	Фазовий склад	Вміст елементів-металів у фазі, ат. %	
			Ce	Cu
1	Ce <sub>25</sub> Cu <sub>25</sub> C <sub>50</sub>	CeC <sub>2</sub>	100(1)	–
		CeCu <sub>6</sub>	14(2)	86(2)
		CeC <sub>2</sub>	100(1)	–
2	Ce <sub>28,6</sub> Cu <sub>28,6</sub> C <sub>42,8</sub>	Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	100(1)	–
		CeCu <sub>5</sub>	16(2)	84(2)
		Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	100(1)	–
3	Ce <sub>30</sub> Cu <sub>40</sub> C <sub>30</sub>	CeCu <sub>5</sub>	16(2)	84(2)
		CeCu <sub>4</sub>	19(2)	81(2)
		CeCu <sub>6</sub>	13(2)	87(1)
4	Ce <sub>13</sub> Cu <sub>84</sub> C <sub>3</sub>	Cu	–	100(1)
		C	–	–
		CeCu <sub>6</sub>	14(2)	86(1)
5	Ce <sub>5</sub> Cu <sub>90</sub> C <sub>5</sub>	Cu	–	100(1)
		C	–	–
		CeC <sub>2</sub>	100(1)	–
6	Ce <sub>13</sub> Cu <sub>15</sub> C <sub>72</sub>	CeCu <sub>6</sub>	14(2)	86(1)
		C	–	–
		Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	100(1)	–
7	Ce <sub>20</sub> Cu <sub>50</sub> C <sub>30</sub>	CeCu	51(2)	49(1)
		C	–	–

\*Ураховуючи чутливість методу ЕДРС, кількісний вміст Карбону у фазах не визначали.

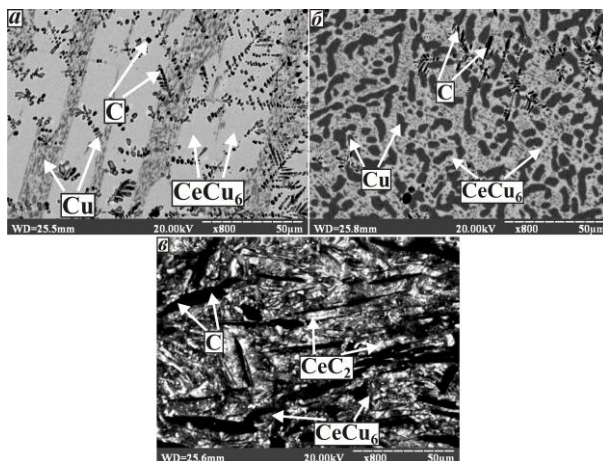


Рис. 3. Фотографії мікросліфів сплавів, відпалених при 600 °C:  
 а – Ce<sub>13</sub>Cu<sub>84</sub>C<sub>3</sub>; б – Ce<sub>5</sub>Cu<sub>90</sub>C<sub>5</sub>; в – Ce<sub>13</sub>Cu<sub>15</sub>C<sub>72</sub>. Склади сплавів відповідають зразкам  
 № 4, 5 та 6 у табл. 3, відповідно. Фазовий склад наведено за результатами ЕДРС

Fig. 3. Backscattered electron images of alloys annealed at 600 °C: a – Ce<sub>13</sub>Cu<sub>84</sub>C<sub>3</sub>; б – Ce<sub>5</sub>Cu<sub>90</sub>C<sub>5</sub>;  
 в – Ce<sub>13</sub>Cu<sub>15</sub>C<sub>72</sub>. Compositions of alloys refer to the samples No. 4–6 in Table 3, respectively.

Phase composition is based on the EDX results

Потрійна система Ce–Cu–C при 600 °C та 400 °C є першою з досліджених систем Ce–T–C ( $T = 3d$ -елемент), у якій не виявлено тернарних сполук. Варто зазначити, що й з іншими рідкісноземельними елементами сполук у системах R–Cu–C (R = рідкісноземельний метал) не виявлено і праць щодо них немає. Однак відомо, що природа рідкісноземельного елемента (РЗЕ) впливає на характер взаємодії компонентів у цих системах. Ймовірно, у системах з РЗЕ підгрупи Церію також не будуть утворюватись тернарні сполуки або будуть існувати за інших температур. Однак не виключено, що сполуки можуть утворюватись з РЗЕ підгрупи Ітрію, що відомо у випадку із потрійними системами з іншими перехідними металами. Але це припущення потребує додаткових досліджень.

#### Висновки

1. Вивчено фазові рівноваги потрійної системи Ce–Cu–C при 600 °C та 400 °C в інтервалах 0–40,0 та 40,0–100 ат. % Ce, відповідно.
2. За температури 600 °C у системах Ce–C та Ce–Cu в інтервалі 0–40,0 ат. % Ce існують шість бінарних сполук:  $\alpha$ -CeC<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>, CeCu<sub>6</sub>, CeCu<sub>5</sub>, CeCu<sub>4</sub>, CeCu<sub>2</sub>.
3. За температури 400 °C у системах Ce–C та Ce–Cu в інтервалі 40,0–100 ат. % Ce існують три бінарні сполуки: CeCu<sub>2</sub>, CeCu та Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>.
4. Виявлені бінарні сполуки Ce–C і Ce–Cu у потрійній системі за температур дослідження не розчиняють третій компонент Cu і C, відповідно.
5. Тернарних сполук у системі Ce–Cu–C за умов дослідження не виявлено.

1. Hembara M., Levytsky V., Babizhetskyy V., Kotur B. The ternary system Ce–Cr–C at 870 K // Coll. Abstr. XII Int. Conf. Crystal Chem. Intermetallic Compd., 25–29 September 2016. Lviv, 2016. P. 49.
2. Hembara M., Levytsky V., Babizhetskyy V., Kotur B. The Ce–Mn–C system at 600 °C: phase equilibria and crystal structures of compounds // Coll. Abstr. First Int. workshop “Actual problems of fundamental science”, 30 March to 3 June 2015. Lutsk, 2015. P. 217–219.
3. Marusin E. P. Ternary systems {Y, La, Ce}–Fe–C // Deposited document. SPSTL. No. 369. KhP-D82. 1982. 6 pp. (in Russian).
4. Park H. K., Stadelmaier H. H., Jordan L. T. The ternary system Iron-Cerium-Carbon // Z. Metallk. 1982. Bd. 73. P. 399–402.
5. Raghavan V. The C-Ce-Fe (Carbon-Cerium-Iron) system // Phase Diagrams Ternary Iron Alloys, Indian Inst. Met. 1992. Vol. 6A. P. 489–495.
6. Bodak O. I., Marusin E. P. Systems {Y, La, Ce}–{Co, Ni}–C // State diagrams of refractory systems [Coll. articles] / Kyiv: IPM Acad. Sci. Ukrain. SSR. 1980. P. 176–182 (in Russian).
7. Putyatin A. A., Kozlovskyy V. F. Phasi equilibria in systems R–Co–C at different pressures // Vestnik Moskow Univ. Ser. 2. Chemistry. 1991. Vol. 32. No. 1. P. 58–61 (in Russian).
8. Levytsky V., Babizhetskyy V., Magun' A., Gembara M., Kotur B. New ternary rare-earth transition metal carbides containing the C<sub>2</sub> structure fragments // Coll. Abstr. XII Int. Conf. Crystal Chem. Intermetallic Compd., 22–26 September 2013. Lviv, 2013. P. 173.
9. Witte A. M., Jeitschko W. Preparation and crystal structure of the isotypic carbides Ln<sub>3,67</sub>TC<sub>6</sub> (Ln = rare earth elements, T = Mn, Fe, Ru) and Eu<sub>3,16</sub>NiC<sub>6</sub> // Z. Naturforsch. 1996. Bd. 51b. S. 249–256.

10. *Bloch G., Jeitschko W.* Ternary carbides  $\text{Ln}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{3-x}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}$ ) with filled  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  type structure // *Inorg. Chem.* 1986. Vol. 25. P. 279–282. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00223a010>
11. *Bloch G., Jeitschko W.*  $\text{Tb}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{3-x}$  with filled  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ -type structure and some structural and magnetic properties of related compounds // *J. Solid State Chem.* 1987. Vol. 70. P. 271–280. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(87\)90066-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(87)90066-1)
12. *De Mooij D. M., Jacobs T. H., Keetels H. A., Eisses J.* Nd-Fe-C compounds, phase relations and magnetic properties // *Philips Nat. Lab. Unclass. Rep.* 005/90. Eindhoven, 1990. P. 28.
13. *Fuerst C. D., Herbst J. F.* Formation of  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  compounds ( $\text{R} = \text{Y}, \text{Ce}$ ) by rapid solidification // *J. Appl. Phys.* 1991. Vol. 69. P. 7727–7730. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.347548>
14. *Jeitschko W., Gerss M. H.* Ternary carbides of the rare earth and iron group metals with  $\text{CeCoC}_2$ - and  $\text{CeNiC}_2$ -type structure // *J. Less-Common Met.* 1986. Vol. 116. P. 147–157. DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(86\)90225-0](https://doi.org/10.1016/0022-5088(86)90225-0)
15. *Bodak O. I., Marusin E. P., Bruskov V. A.* Crystal structure of compound  $\text{RCoC}_2$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}$ ) // *Crystallografiya.* 1980. Vol. 25. No. 3. P. 617–619 (in Russian).
16. *Semenenko K. N., Putyatin A. A., Nikolyskaya I. V., Burnasheva V. V.* Synthesis of compounds  $\text{RNiC}_2$  ( $\text{R} = \text{Rare earth element}$ ) at different temperatures and pressures // *J. Inorg. Chem.* 1983. Vol. 28. No. 7. P. 1673–1676 (in Russian).
17. *Bodak O. I., Marusin E. P.* Crystal structure of compounds  $\text{RNiC}_2$  ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}$ ) // *Dokl. Akad. Nauk Ukrain. SSR. Ser. A.* 1979. No. 12. P. 1048–1050 (in Russian).
18. *Tsokol' A. O., Bodak O. I., Marusin E. P.* Crystal structure of compounds  $\text{R}_2\text{Ni}_5\text{C}_3$  ( $\text{R} = \text{La}, \text{Ce}$ ) // *Crystallografiya.* 1986. Vol. 31. No. 1. P. 73–75 (in Russian).
19. *Bodak O. I., Marusin E. P., Fundamentskyy V. S., Bruskov V. A.* Crystal structure of compounds ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{La}, \text{Pr}$ ) // *Crystallografiya.* 1982. Vol. 27. No. 6. P. 1098–1101 (in Russian).
20. *Pöttgen R., Jeitschko W., Evers C., Moss M. A.* Structure refinement of  $\text{Ce}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_{3-x}$  and properties of the isotypic carbides  $\text{Ln}_2\text{Ni}_{22}\text{C}_{3-x}$  ( $\text{Ln} \equiv \text{La–Nd}, \text{Sm}, \text{Gd–Ho}$ ) // *J. Alloys Compd.* 1992. Vol. 186. P. 223–232. DOI: [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(92\)90008-W](https://doi.org/10.1016/0925-8388(92)90008-W)
21. *STOE WinXPOW (Version 2.1).* STOE & Cie GmbH, Darmstadt, Germany, 2004.
22. *Akselrud L., Grin Y.* WinCSD: software package for crystallographic calculations (Version 4) // *J. Appl. Crystallogr.* 2014. Vol. 47. P. 803–805. DOI: <https://doi.org/10.1107/S1600576714001058>
23. *Allibert C., Wong-Ng W., Nyburg S. C.*  $\text{CeCu}_{3,6}$  a Disordered Variant of  $\text{Gd}_{14}\text{Ag}_{51}$  Type // *Acta Crystallogr. C.* 1984. Vol. 40. P. 211–214. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108270184003620>
24. *McLellan R. B.* The solubility of Carbon in solid Gold, Copper and Silver // *Scr. Metall.* 1969. Vol. 3. P. 389–391.
25. *Burylyov B. P.* Binary system Cu–C // *Black Metallurgy.* 1961. No. 3. P. 5–10 (in Russian).
26. *Rhinehammer T. B., Etter D. E., Selle J. E., Tucker P. A.* The Cerium-Copper System // *Trans. Met. Soc. AIME.* 1964. Vol. 230. P. 1193–1198.
27. *Chykhrij S. I., Loukashouk G. V., Oryshchyn S. V., Kuz'ma Yu. B.* Phase equilibria and crystal structure of compounds in the Ce–Cu–P system // *J. Alloys Compd.* 1997. Vol. 248. P. 224–232. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(96\)02584-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(96)02584-4)

**PHASE EQUILIBRIA IN Ce–Cu–C TERNARY SYSTEM  
AT 400 °C AND 600 °C****M. Hembara<sup>1\*</sup>, A. Pavlenko<sup>1</sup>, V. Babizhetsky<sup>1</sup>, B. Kotur<sup>1</sup>, R. Serkiz<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: hembaramukola@gmail.com;*

<sup>2</sup>*Ivan Franko National University of Lviv,  
Drahomanova Str., 50, 79005 Lviv, Ukraine  
e-mail: rserkiz@gmail.com*

Phase equilibria in Ce–Cu–C system at 600 °C and 400 °C have been studied using X-ray powder diffraction analysis and energy dispersive spectroscopy in the concentration ranges 0–40.0 at. and 40.0–100 at. % Ce respectively. The samples were prepared by arc melting under Ti-getter-purified argon atmosphere on a water cooled copper hearth using a nonconsumable tungsten electrode. The alloys were annealed in evacuated quartz glass ampoules at 600 °C and 400 °C for 6 and 12 weeks respectively. The alloys are active on air. The crystal structure refinement of binary compounds was performed using WinCSD program package. Powder XRD data was obtained with a STOE STADI P (MoK<sub>α1</sub>) powder diffractometer (Debye-Scherrer geometry). Metallographic qualitative and quantitative compositional analyses of the polished samples were performed by EDX with REMMA-102-02 scanning electron microscope.

Seven binary compounds – CeCu<sub>6</sub>, CeCu<sub>5</sub>, CeCu<sub>4</sub>, CeCu<sub>2</sub>, CeCu, α-CeC<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub> – have been confirmed to occur at 400 °C and 600 °C. They do not solute a third component C or Cu according to the X-ray structure and EDX analyses. No binary compounds occur in Cu–C system at 600 °C. No ternary compounds have been detected in the ternary system both at 400 °C and 600 °C. Probably, they may exist at higher temperatures and pressures. CeCu<sub>4</sub> binary compound has not been synthesized at 600 °C. Cerium and copper amount (19(2):81(2) at. %) has been measured by means of EDX technique. A more detailed investigation of CeCu<sub>4</sub> will be provided after the synthesis of well crystallized alloy. Cerium and copper amount was confirmed in the phases for other alloys by means of EDX technique. The results were in agreement with compositions of binary compounds.

*Keywords:* ternary system, phase equilibria, rare earth carbides, crystal structure.

Стаття надійшла до редколегії 30.10.2017

Прийнята до друку 11.04.2018