Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН)

На правах рукописи

БАЖЕНОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ В СИСТЕМАХ, ОБРАЗОВАННЫХ Fe, Co и RE (RE = Sm, Tb, Ho)

1.4.4. – Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель – д.х.н. Хван А.В.

Москва 2025

СОДЕРЖАНИЕ

B	ведение	4
1	Обзор литературы	10
	1.1 Выбор объектов исследования	10
	1.2 Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах	11
	1.2.1. Система Fe-Co	11
	1.2.2. Система Sm-Fe	12
	1.2.3. Система Тb-Fe	14
	1.2.4. Система Но-Fe	15
	1.2.5. Система Sm-Co	18
	1.2.6. Система Тb-Со	20
	1.3 Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах	21
	1.3.1 Система Sm-Fe-Co	21
	1.3.2 Система Тb-Fe-Co	23
	1.4. Термодинамические свойств соединений систем RE - Me, где RE = Tb, Ho,	Er, Me =
	Fe,Co	24
	Выводы по обзору литературы	26
2	Методология исследования	28
	2.1 Приготовление литых и отожженных образцов	28
	2.2. Микроструктурные исследования (МСА)	28
	2.3. Рентгенофазовый анализ	29
	2.4. Дифференциальный термический анализ (ДТА)	29
	2.5. Калориметрия сброса и растворения	30
3	Результаты исследования фазовых равновесий	32
	3.1. Фазовые равновесия в системах Тb-Co и Тb-Co-Fe	32
	3.1.1. Результаты исследования системы Тb-Со	32
	3.1.2. Результаты исследования системы Tb-Fe-Co	
	3.1.2.1. Поверхности ликвидуса и солидуса системы Tb-Fe-Co	37
	3.1.2.2. Изотермические сечения системы Tb-Fe-Co	50
	3.2. Фазовые равновесия в системах Sm-Co, Sm-Fe и Sm-Fe-Co	
	3.2.1 Результаты исследования системы Sm-Co	
	3.2.2. Результаты исследования системы Sm-Fe	
	3.2.3. Результаты исследования системы Sm-Fe-Co	

	3.3. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Но-Fe	74
	Выводы к 3 главе	80
4	Термодинамические свойства бинарных интерметаллидов RE(Tb,Ho,Er) -	Me(Fe,Co)
	81	
	Выводы к главе 4	93
5	Основные результаты и выводы	95
C	Список использованных источников	97
П	Іриложение 1. Системы Тb-Co и Тb-Co-Fe	102
П	Іриложение 2. Системы Sm-Co и Sm-Co-Fe	115
П	Іриложение 3. Система Но-Fe	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системах переходных (ПМ, Ме) и редкоземельных (РЗМ, RE) металлов является необходимым условием совершенствования методик получения магнитных материалов, оценки условий их устойчивости в процессе эксплуатации, а также представляет интерес с точки зрения развития фундаментальной науки. Тем не менее, до недавнего времени оставались доступными лишь предварительные данные по фазовым равновесиям в двух- и трехкомпонентных системах, образованных Fe, Co, Sm, Тb и Ho. Наибольшее число работ посвящено изучению системы Sm-Co, поскольку сплавы на основе данной системы привлекают внимание своими особыми магнитными свойствами. Они обладают высокой спонтанной намагниченностью, высокими температурами Кюри (727 °C и 920 °C для соединений SmCo₅ и Sm₂Co₁₇ соответственно), хорошей термической стабильностью, коррозионной стойкостью и, следовательно, могут использоваться в качестве высокотемпературных магнитов [1–4]. Современные Sm-Co магниты в качестве основных легирующих элементов содержат Fe, однако исследования фазовых равновесий в данных системах довольно фрагментарны, они ограничены высокотемпературными областями и сравнительно невысокими концентрациями самария (до 20-30 ат.%), а также не всегда согласуются с описанием ограничивающих бинарных подсистем. Сплавы системы Тb-Со используются в виде аморфных пленок при производстве магнитооптических устройств, магниторезистивных деталей, магнитострикционных приводов и силоизмерительных датчиков [5–10].

При этом фазовые равновесия в этой системе ранее не изучались, о характере фазообразования судят по данным о фазовых диаграммах систем, образованных кобальтом с другими редкоземельными элементами. Исследование системы Но-Fe представляет интерес с точки зрения развития совершенствования свойств магнитных материалов на основе систем Sm-Fe и Nd-Fe-B. Частичная замена основного РЗМ на Но в магнитах на основе системы Nd-Fe-B позволяет улучшить их структурную стабильность [11], а в магнитах на основе Sm-Fe позволяет повысить температуру Кюри [12].

Для оптимизации составов и технологических процессов получения магнитных материалов с заданными характеристиками необходима информация о фазовых равновесиях в широкой области составов (без ограничений по содержанию редкоземельных элементов). Так, в фазах Лавеса типа REMe₂ [13] или соединениях с большим содержанием редкоземельного элемента RE₁₂Co₇ [14–17] наблюдается магнетокалорический эффект, что свидетельствует о перспективности применения этих сплавов в качестве функциональных

материалов. Для получения магнитов на основе систем Sm-Fe и Nd-Fe интерес представляют эвтектические составы в области, богатые редкоземельными элементами [18–20], так как спекание при высоких температурах может привести к ухудшению магнитных свойств материала.

Таким образом, в настоящее время есть несколько возможных областей применения материалов на основе сплавов переходных и редкоземельных металлов. Однако для оптимизации условий получения таких сплавов необходима информация о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в соответствующих системах в широком интервале температур и составов.

<u>Объектами исследования</u> настоящей работы являются системы, образованные Fe, Co, Sm, Tb и Ho с числом компонентов не более трех:

- двухкомпонентные системы Tb-Co, Sm-Co, Sm-Fe, Ho-Fe;
- трехкомпонентные системы Tb-Fe-Co и Sm-Fe-Co;

Выбор этих систем обусловлен отсутствием или недостаточностью информации об условиях стабильности перспективных для практического применения интерметаллических соединений в широком диапазоне составов и температуры.

Системы Тb-Co и Тb-Fe-Co на момент проведения настоящего исследования были исследованы экспериментально в ограниченном диапазоне концентраций. Несмотря на то, что система Sm-Fe-Co является одной из наиболее интересных для разработки магнитных материалов, имеющиеся данные по этой системе и двойным системам Sm-Fe и Sm-Co фрагментарны и противоречивы. Существует единственное экспериментальное исследование системы Ho-Fe, данные о фазовых равновесиях в системе и о стабильности соединений требуют уточнения.

<u>Предметом исследования</u> являются фазовые равновесия и термодинамические свойства стехиометрических соединений и кристаллических фаз переменного состава.

<u>**Цель работы**</u> заключается в построении диаграмм состояния трехкомпонентных систем Tb-Fe-Co, Sm-Fe-Co во всей области составов, согласование их с двухкомпонентными подсистемами, а также определение энтальпий образования интерметаллических фаз, необходимые для получения новых и совершенствования свойств существующих магнитных материалов.

Для достижения поставленной цели в диссертационной работе решались следующие основные задачи:

- 1) получение литых и отожженных сплавов методами плавки в дуговой печи и отжигов в трубчатой печи в атмосфере аргона. Уточнение их составов методами СЭМ/МРСА
- 2) Идентификация полученных образцов, по результатам:

- измерений температур фазовых превращений в сплавах методами ДСК,
- определения составов и кристаллической структуры равновесно сосуществующих фаз методами СЭМ/МРСА и РФА,
- анализа изменения параметров решетки в зависимости от состава методами РФА
- 3) определение границ фазовых областей в двухкомпонентных системах Тb-Co, Sm-Co, Sm-Fe, Ho-Fe;
- 4) построение, на основе полученных экспериментальных данных, диаграмм состояния трехкомпонентных систем Tb-Fe-Co, Sm-Fe-Co, включая проекции поверхностей ликвидуса, солидуса, диаграммы плавкости, изотермические сечения и схемы реакций (последовательность процессов, протекающих при нагревании/охлаждении);
- 5) экспериментальное определение стандартной энтальпии образования интерметаллидов Tb_2Co_{17} , Ho_2Co_{17} , Er_2Co_{17} , Tb_2Co_7 и $HoFe_3$ при 298.15 К .

Научная новизна

В результате проведенных исследований экспериментально изучены фазовые равновесия в системах Тb-Co, Sm-Fe, Sm-Co, Ho-Fe, Sm-Fe-Co и Tb-Fe-Co, что позволило уточнить и дополнить сведения о диаграммах состояний этих систем. Выполнены высокоточные измерения, позволившие определить энтальпии образования ранее неисследованных интерметаллидов и проанализировать характер изменений тепловых эффектов в ряду РЗМ.

В настоящей работе впервые:

- экспериментально во всем диапазоне составов исследована фазовая диаграмма двухкомпонентной системы Tb-Co, подтверждено существование восьми интерметаллических соединений Tb₂Co₁₇, TbCo₅, Tb₂Co₇, TbCo₃, TbCo₂, Tb₄Co₃, Tb₁₂Co₇ и Tb₃Co; установлены тип и параметры реакций, протекающих в системе;
- построены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермические сечения при 1200 и 1000 °C системы Тb-Fe-Co во всем диапазоне концентраций, а также политермические (вертикальные) сечения диаграммы с содержанием тербия 20, 30 и 40 ат.% Тb, предложена последовательность протекающих процессов (схемы реакций);
- установлено, что соединения $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, $Tb(Fe,Co)_3$ и $Tb(Fe,Co)_2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов, при этом соединения $TbCo_5$ и Tb_2Co_7 имеют самые широкие области гомогенности среди двойных фаз, а области гомогенности остальных фаз значительно уже;
- исследована область с высоким содержанием самария в системе Sm-Fe;

• методом калориметрии сброса и растворения экспериментально определены значения стандартных энтальпий образования $Ho_{1.88}Co_{17.12}$, $Er_{1.75}Co_{17.25}$, Tb_2Co_7 и $HoFe_3$ при 298.15 K (25 °C).

В результате проведенных исследований уточнены:

- диаграммы состояния двухкомпонентных систем Sm-Co, Sm-Fe и Ho-Fe;
- построены уточненные проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермическое сечение при 1000 °C и предложена схема реакций в системе Sm-Fe-Co. Установлено, что в системе протекают альтернативные (по сравнению с предложенными ранее) реакции $L_{U2} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7$, $L_{U3} + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm(Fe,Co)_3$ и $L_{E1} \rightleftarrows (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$. Доказано существование фаз Sm_5Co_1 9 и Sm_5Co_2 , идентифицированы фазовые равновесия с их участием;
- Уточнено значение стандартной энтальпии образования соединения Tb_2Co_{17} при 298.15 К (25 °C).

Теоретическая и практическая значимость работы

В результате проведенных исследований получен массив экспериментальных данных (параметров фазовых превращений, условий фазовых равновесий и термодинамических свойств интерметаллидов систем Sm-Fe-Co, Tb-Fe-Co, а также некоторых образующих их подсистем), необходимый для оценки условий получения и прогноза стабильности металлических сплавов заданного состава и структуры. Совокупность полученных данных позволяет выбрать оптимальное содержание основных и легирующих компонентов и условия термообработки материалов, предложить методы синтеза однофазных поликристаллических и монокристаллических материалов.

Значимость результатов исследования для фундаментальной науки определяется тем, что полученные сведения о термодинамических свойствах интерметаллидов и диаграммах состояний двух- и трехкомпонентных металлических систем являются неотъемлемой частью теоретического фундамента разработки новых конструкционных и функциональных материалов с заданным комплексом функциональных свойств. Они необходимы как для оптимизации условий получения бинарных или тройных сплавов на основе Fe, Co, Sm, Tb и Ho, так и при поиске новых областей применения материалов на их основе.

Методология диссертационного исследования

Работа представляет собой экспериментальное исследование и заключается в получении новых данных о термодинамических свойствах фаз и фазовых равновесиях в исследуемых системах. При выполнении работы использован комплекс различных методов анализа: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), калориметрия сброса и

растворения, рентгеноструктурный (PCA) и рентгенофазовый анализы (РФА), металлография с использованием оптической микроскопии (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), микрорентгеноспектральный анализ (МРСА)

Положения, выносимые на защиту

- результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в двухкомпонентных системах Тb-Co, Sm-Fe, Sm-Co и Ho-Fe в виде диаграмм «составтемпература» с идентификацией фазовых полей и координат нонвариантных точек;
- результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в системах Тb-Fe-Co и Sm-Fe-Co в виде диаграмм плавкости, проекций поверхностей ликвидуса и солидуса, политермических сечений при фиксированных количествах РЗМ (Тb-Fe-Co), изотермических сечений при 1000 °C (Sm-Fe-Co, Tb-Fe-Co) и 1200 °C (Тb-Fe-Co), схем реакций;
- результаты определения стандартных энтальпии образования соединений $Ho_{1.88}Co_{17.12}$, $Er_{1.75}Co_{17.25}$, Tb_2Co_7 , $HoFe_3$ и Tb_2Co_{17} при 298.15 К (25 °C).

Достоверность научных результатов

Достоверность экспериментальных результатов обусловлена использованием апробированных методов получения сплавов, современных методов исследования состава, морфологии и структуры полученных образцов (рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализы, металлография с использованием оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии, микрорентгеноспектральный анализ). Достоверность обеспечивается также использованием современной приборной базы и проведением серий параллельных экспериментов с получением сходящихся результатов, калибровки приборов с применением рекомендованных стандартов, обработкой экспериментальных данных с использованием стандартного программного обеспечения. Результаты работы прошли профессиональную экспертизу и опубликованы в международных рецензируемых журналах. Текст диссертации и автореферат проверены при помощи программы «Антиплагиат» (http://antiplagiat.ru).

Апробация работы

По материалам диссертации опубликовано 7 работ, в том числе 4 статьи в рецензируемых журналах из списка Web of Science и Scopus. Результаты исследований представлены и обсуждены в 3-х докладах на профильных конференциях: XXIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia, 22-27 августа 2022 год, Казань, Россия, XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов Физико-химия и технология неорганических материалов, (18 - 21 октября 2022)

года, Москва, Россия), Международном молодежном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2023» (апрель 2023 г., Москва, Россия),.

Исследования выполнялись при финансовой поддержке гранта РНФ №18-73-10219 Р, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ МИСИС (No K2-2019-003), согласно указу правительства от 16 марта 2013, N 211.

Личный вклад автора состоит в планировании исследований, непосредственном проведении работ по синтезу образцов, экспериментальному изучению фазовых равновесий и фазовых превращений, определению энтальпий образования интерметаллидов, обработке и интерпретации полученных данных, анализе результатов исследований с последующим оформлением их в виде публикаций.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, 3х приложений и библиографического списка из 104 источников. Работа изложена на 107 страницах, содержит 41 иллюстрацию и 14 таблиц.

1 Обзор литературы

1.1 Выбор объектов исследования

Сплавы редкоземельных элементов с переходными металлами зарекомендовали себя наилучшим образом в качестве магнитных материалов. Магниты на основе систем Со-Sm и Nd-Fe-B обладают максимальными на настоящий момент значениями произведения величины индукции (В) на максимальную напряженность (Н) поля [4], а также высокими температурами Кюри, намагниченностью насыщения, термической и коррозионной стойкостью [1-3]. При этом материалы на основе системы Со-Sm не имеют аналогов для применения при повышенных температурах благодаря высокой температуре Кюри (727 °C и 920 °C для SmCo₅ и Sm₂Co₁₇, соответственно и 312 °C для Nd-Fe-B). Легирование Тb помогает повысить рабочие температуры для Nd-Fe-B магнитов от комнатной температуры до ~180 °C [2]. Интерес также представляют магнитные материалы на основе системы Fe- $Sm (Sm_2Fe_{17}N_3)$, для которых можно получить сопоставимые с Sm-Co магнитами значения энергетического произведения (произведения напряженности магнитного поля (H, A/m) на магнитную индукцию (В, Т), но при этом при их получении более дорогой и труднодоступный кобальт замещается на железо. Распространенность таких материалов ограничивается сложностью их получения методами спекания при повышенных температурах. Одним из способов получения объемных образцов для магнитных материалов типа $Sm_2Fe_{17}N_3$ или $Nd_2Fe_{14}B$ могут быть методики, включающие использование двойных или тройных эвтектик из области, богатой редкоземельными элементами [18–20]. Тем не менее, информация о фазовых равновесиях в данных системах достаточно ограничена, и зачастую подбор составов происходит методом проб и ошибок.

Сплавы систем РЗМ-ПМ находят применение в качестве магнитострикционных материалов и материалов для хранения водорода [1,21]. Аморфные сплавы системы Тb-Со используются для производства магнитооптических устройств, магнеторезистивных и магнитострикционных деталей [5–9] и силовых сенсоров [10].

В сплавах систем РЗМ-ПМ также можно часто наблюдать магнетокалорический эффект: изменение магнитной энтропии при изотермическом изменении магнитного поля, что делает их интересными кандидатами для более экологически безопасных магнитных холодильных установок. Наибольший интерес в этом отношении представляют собой фазы Лавеса типа REMe2 (где Ме – переходный металл, а RE – редкоземельный металл) [13], но также ведутся работы в области измерений магнетокалорического эффекта у соединений с большим содержанием редкоземельного элемента RE₁₂Co₇ [14–17]. В настоящее время активно изучаются магнетокалорические свойства не только стехиометрических бинарных соединений, но и фаз-растворов, в которых происходит частичное замещение как

переходных металлов, так и редкоземельных элементов [22,23]. Поскольку материалы, обладающие наилучшими магнитными свойствами, как правило, содержат на более 20-25 ат. % редкоземельного элемента, ранние исследования фазовых диаграмм систем RE-Ме, в основном, были ограничены данной областью концентраций. Процессы синтеза фаз Лавеса с перспективными магнетокалорическими свойствами могут быть значительно облегчены благодаря наличию надежных данных по фазовым равновесиям при кристаллизации.

Как отмечалось в работах Gschneider и Pecharsky [4], в системах с участием редкоземельных элементов часто наблюдаются закономерности, связанные с атомным номером или эффективным ионным радиусом редкоземельного элемента. Среди примеров интересно упомянуть зависимости от атомного номера для энтропии превращений в твердом состоянии, для приведенной температуры плавления интерметаллидов ($T_{\text{пл}}$ RM/ $T_{\text{пл}}$ R) [4]. В оксидных системах с участием редкоземельных элементов также часто наблюдается линейная зависимость энтальпии образования соединений от атомного радиуса редкоземельного элемента [24,25]. Исследование таких зависимостей позволяет уменьшить количество экспериментов и лучше изучить физические закономерности, связанные с различными явлениями. В металлических системах такие закономерности были не столь подробно изучены вследствие недостатка экспериментальных данных и сложности получения однофазных образцов. Поэтому исследование закономерностей изменения энтальпии образования в зависимости от атомного номера или ионного радиуса редкоземельного элемента представляет особый интерес.

1.2 Фазовые равновесия в двухкомпонентных системах

1.2.1. Система Fe-Co

В настоящей работе за основу была принята фазовая диаграмма Fe-Co, предложенная в работе Ohnuma и.др. [26] (Рисунок 1). В системе присутствуют следующие фазы: (δ Fe)-фаза (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа); (α Co, γ Fe)-фаза (ГЦК-раствор на основе чистых компонентов, далее будет обозначаться как (γ)); (α Fe)-фаза (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа); упорядоченная кубическая фаза FeCo (α ') (прототип B2 CsCl); (ϵ Co)-фаза (ГПУ-раствор на основе кобальта) (Таблица 1). На кривых ликвидуса и солидуса система наблюдаются точки минимума, для кристаллических фаз характерно образование областей гомогенности: относительно узких для (δ Fe) и (ϵ Co) фаз и протяженных для фаз (α Co, γ Fe), (α Fe), FeCo (α ').

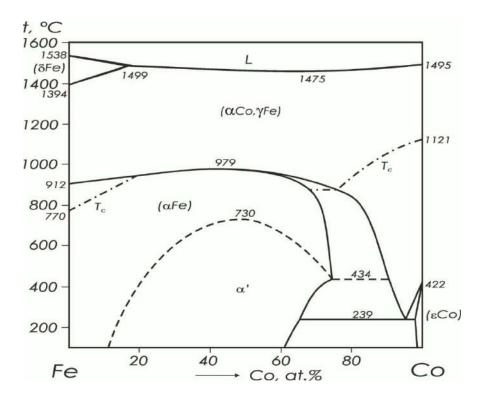


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Со-Fe [26]

При ~ 50 ат.% Со и 730 °C фаза ОЦК (α Fe) превращается в упорядоченную кубическую структуру В2 со структурой типа CsCl (α '). Твердый раствор (γ) при температуре 239 °C и 94.7 ат.% Со распадается по эвтектоидной реакции на (α ') + (ϵ Co).

Таблица 1 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Co

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(aCo)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a = 3.5447	при >422 °C [27]
(εCo)	Mg, <i>hP2-P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	a = 2.5071, c = 4,0686	при 25 °C [27]
δFe	W, cI2-Im-3m	a = 2.9315	при >1394 °C [27]
γFe	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a = 3.6467	при >912 °C [27]
αFe	W, cI2-Im-3m	a = 2.8665	при 25 °C [27]
(αCo,γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a = 3.5950	1000 °C, 50 ат.% Со [1]
α', CoFe	CsCl, cP2-Pm-3m	a = 2.8571	400 °C, 50 ат.% Со [1]
		a = 2.8553	600 °C, 50 ат.% Со [44]

1.2.2. Система Sm-Fe

Единственное экспериментальное исследование системы Sm-Fe было проведено Buschow [28] с использованием РФА, ДТА и МСА. Полученные результаты использованы для построения предварительной диаграммы состояния. Однако в этой работе не были изучены составы в богатой самарием области, а при построении предварительного варианта

диаграммы не было учтено присутствие полиморфного превращения в чистом самарии. В работе Chen и др [29] была построена термодинамическая модель данной системы на основании имеющихся данных по фазовым равновесиям из работы [28], данным по энтальпии смешения Sm и Fe в жидких сплавах Fe-Sm при 1829 K из работы Березуцкого и Иванова [30], а также с учетом данных по энтальпии образования и низкотемпературной теплоемкости соединения Fe₁₇Sm₂, измеренных в работах [31,32]. Рассчитанная фазовая диаграмма хорошо согласуется с экспериментальными данными из работы [28] и была принята в настоящей работе, в качестве предварительного рабочего варианта.

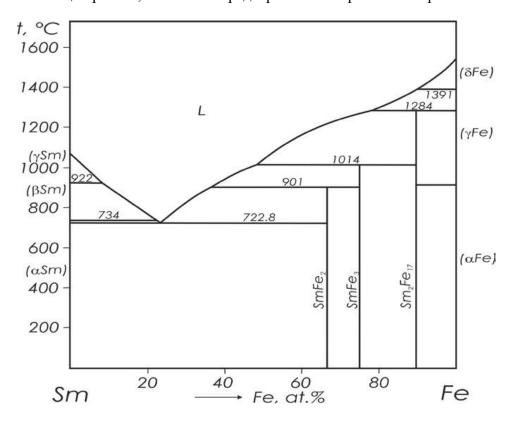


Рисунок 2 – Рассчитанная диаграмма состояния системы Sm-Fe [29]

Среди всех систем RE-Fe (RE — легкие редкоземельные металлы), только в системе Sm-Fe (Рисунок 2), образуются три соединения — Sm_2Fe_{17} , $SmFe_3$ и $SmFe_2$ — по перитектическим реакциям L + (γ Fe) $\rightleftarrows Sm_2Fe_{17}$, L + Sm_2Fe_{17} $\rightleftarrows SmFe_3$ и L + $SmFe_3$ $\rightleftarrows SmFe_2$ при температурах 1284, 1014 и 901 °C, соответственно [29]. Также в системе присутствует эвтектика L \rightleftarrows (α Sm) + $SmFe_2$ при температуре 722.8 °C. В отличие от Nd_5Fe_{17} , изоструктурное соединение Sm_5Fe_{17} является метастабильным.

Соединение Sm_2Fe_{17} существует в двух полиморфных модификациях: гексагональной (структурный тип Th_2Ni_{17}) и ромбоэдрической (структурный тип Th_2Zn_{17}); однако температура перехода неизвестна (Таблица 2).

Таблица 2 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Sm-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(aSm)	Sm, <i>hR</i> 9- <i>R</i> - 3 <i>m</i>	a = 3.6290, c = 2.6207	при 25 °C Mas[27]
(βSm)	Mg, <i>hP2-P6</i> ₃ / <i>mm</i>	a = 3.6630, c = 5.8448	[27]
(γSm)	W, cI2-Im-3m	-	[27]
(δSm)	αLa, <i>hP</i> 4- <i>P</i> 6 ₃ / <i>mm</i>	a = 3.618, c = 11.66	при 25 °C, 4.0 GPa [27]
Sm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.490, c = 8.30	L-B [33]
Sm ₂ Fe ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , hR57-R-3m	a = 8.570, c = 12.440	Buschow [28]
SmFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.417	Buschow [28]
SmFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.187, c = 24.910	Buschow [28]

1.2.3. Система ТЬ-Fe

Исследование системы Тb-Fe было проведено в работах Dariel и др [34],Орлова и др [35], Chen и др [36]. Температуры плавления соединений в работе Орловой и соавт. [35] определяли с помощью пирометра, точность которого составляет около ±50 °C. Поэтому эти данные считаются менее надежными. В работе Dariel и др [34] система Тb-Fe изучалась методами рентгеноструктурного, металлографического, микрорентгеноспектрального и дифференциального термического анализов. Диаграмма состояния системы Тb-Fe характеризуется образованием четырех интерметаллических соединений Tb₂Fe₁₇, Tb₆Fe₂₃, TbFe₃ и TbFe₂ (Таблица 3). Согласно данным работы [34] вышеперечисленные интерметаллиды образуются в результате перитектических реакций при 1312, 1276, 1212 и 1187 °C соответственно. Однако в более поздней работе Chen и др [36] было высказано предположение, что соединение Tb₂Fe₁₇ является конгруэнтной фазой с температурой образования 1316 °C. Диаграмма состояния системы Tb-Fe, которая представлена на рисунке 3, принята в данной работе как наиболее надежная, она соответствует результатам последнего термодинамического моделирования Rong и др [37].

Соединение Tb_2Fe_{17} существует в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной гексагональной (βTb_2Fe_{17}) со структурным типом Th_2Ni_{17} и низкотемпературной ромбоэдрической (αTb_2Fe_{17}) со структурным типом Th_2Zn_{17} . Данные о температуре полиморфного превращения отсутствуют.

В системе Tb-Fe протекают две эвтектические реакции: $L \rightleftarrows Tb_2Fe_{17} + (\gamma Fe)$ при 1303 °C и 92.5 % (ат.) Fe и $L \rightleftarrows TbFe_2 + (\alpha Tb)$ при 847 °C и 31 % (ат.) Fe [37] .

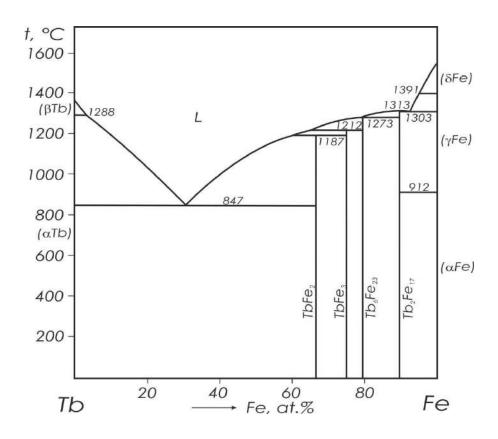


Рисунок 3— Диаграмма состояния системы Tb-Fe Rong и др [37]

Таблица 3 - Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Тb-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(βTb)	W, cI2-Im-3m	a = 4.02	при >1289 °C Mas [27]
(aTb)	Mg, <i>hP2-P6</i> ₃ /mmc	a = 3.6336, c = 5.6966	при 25 °C [27]
RTh. Fo.	Th_2Ni_{17} ,	a = 8.472, c = 8.321	Dariel и др [34]
βTb ₂ Fe ₁₇	$hP38-P6_3/mmc$	a = 8.467, c = 8.309	Buschow [38]
aTh Fo	$Zn_{17}Th_2$,	a = 8.536, c = 12.429	Dariel и др [34]
$\alpha Tb_2 Fe_{17}$	hR57- R - $3m$	a = 8.49, c = 12.42	Buschow [38]
Tb ₆ Fe ₂₃	Th_6Mn_{23} , $Fm3m$	a = 8.504, c = 12.413	Dariel и др [34]
		a = 5.139, c = 24.610	Dariel и др [34]
TbFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.11(2), c = 24.42(8)	Gilmore и Wang [39]
		a = 5.135, c = 24.62	Oesterreicher [40]
TbFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.3562(2)	Villars [41]
тоге2	distorted MgCu ₂	a = 5.189, c = 12.821	Dariel и др [34]

1.2.4. Система Но-Fe

Единственное экспериментальное исследование системы Ho-Fe проведено в работе Roe и O'Keefe [42] с использованием методов рентгеновской дифракции, металлографии и дифференциального термического анализа. В этой системе существуют четыре интерметаллические фазы: Ho_2Fe_{17} , Ho_6Fe_{23} , $HoFe_3$ и $HoFe_2$ (

Таблица 4). В работе Nassau и др [43] было обнаружено соединение HoFe₅ со структурным типом CaCu₅, однако существование и стабильность данной фазы не были подтверждены другими авторами. Фазы Ho_2Fe_{17} и Ho_6Fe_{23} плавятся конгруэнтно при 1332 и 1343 °C, соответственно, а $HoFe_3$ и $HoFe_2$ образуются по перитектическим реакциям при 1293 и 1288 °C, соответственно [42].

В системе Но-Fe протекают три эвтектические реакции: $L \rightleftarrows Ho_2Fe_{17} + (\gamma Fe)$ при 1338 °C и 8.3 ат.% Но, $L \rightleftarrows Ho_2Fe_{17} + Ho_6Fe_{23}$ при 1284 °C и 17.8 ат.% Но и $L \rightleftarrows (\alpha Ho) + HoFe_2$ при 875 °C и 63.1 ат.% Но. Однако следует отметить, что на фазовой диаграмме, предложенной в работе [42], существует ряд особенностей, несовместимых с термодинамическими представлениями, отмеченными далее.

- Ликвидус Ho_6Fe_{23} выглядит слишком асимметричным. Такая асимметрия подразумевает резкое изменение в параметрах смешения для жидкой фазы $\Delta_{mix}G^{ex}$. Чаще всего асимметрия ликвидуса присутствует в случае одновременной асимметрии солидуса, но это подразумевает наличие области гомогенности соответствующей фазы (что не согласуется с наблюдениями авторов).
- Фаза НоFe₃ имеет «плоский» ликвидус, однако изменение наклона кривых ликвидуса, связанное с фазовыми превращениями не может быть значительным, поскольку значения энтальпий превращения, как правило меньше значения энтальпий плавления.
- Перитектическая температура плавления HoFe₂, определенная в работе [42] составляет 1288 °C, что значительно ниже, чем ранее сообщалось в статье [44].
- Растворимость Но в фазах (Fe), а также Fe в (Ho) не известна.
- С увеличением атомного номера наблюдается изменение типа плавления соединений REFe₂ от инконгруэнтного к конгруэнтному. Таким образом можно предположить, что фаза HoFe₂, скорее всего образуется конгруэнтно, а не по перитектической реакции, как представлено в работе [42].

Данных по термодинамическим свойствам фаз системы Но-Fe крайне мало. Значения низкотемпературной теплоемкости НоFe₂ приведены в работах [45,46]. Стандартные энтальпии образования Ho₂Fe₁₇, Ho₆Fe₂₃ и HoFe₂ представлены в публикациях Gozzi и др [47] и Meschel и др [32] соответственно. Несмотря на ограниченность данных, в литературе предложено несколько вариантов термодинамических моделей этой системы [48–50]. На рисунке 4 приведена рассчитанная диаграмма состояния этой системы с использованием модели, представленной в статье Xu и др [50].

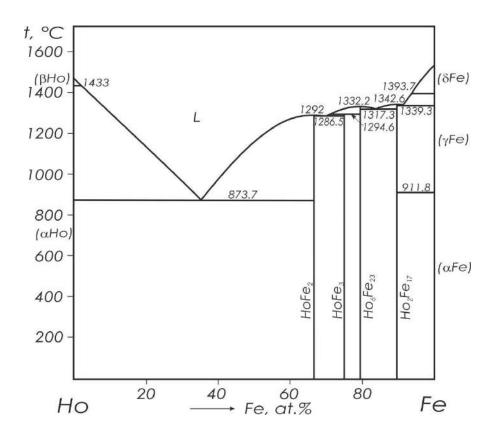


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Но-Fe согласно данным работы [50].

По результаты расчетов с использованием модели Kardellass и др. [48], соединения Ho₂Fe₁₇ и Ho₆Fe₂₃ нестабильны при низких температурах, а фаза HoFe₂ плавится конгруэнтно. Эвтектическая реакция $L \rightleftarrows Ho_2Fe_{17} + Ho_6Fe_{23}$ протекает при более высоких температурах, а состав жидкости смещен в сторону больших концентраций железа по сравнению с экспериментальными данными. Состав жидкости в эвтектической реакции L \rightleftarrows Ho₂Fe₁₇ + (γ Fe), напротив, по расчётным данным оказался более богатым Но по сравнению с экспериментальными данными. Авторы статьи Konar и др [49] предложили модель, прогнозирующую более высокую устойчивость соединений Ho_2Fe_{17} и Ho_6Fe_{23} и немного отличающимися составами эвтектик $L \rightleftarrows Ho_2Fe_{17} + (\gamma Fe)$ и $L \rightleftarrows (\alpha Ho) + HoFe_2$. Результаты расчетов диаграммы состояния с использованием модели, опубликованной в работе Хи и др. [50], совпадают в пределах ошибки с результатами расчетов, проводимых с использованием модели из работы [49]. Существующие экспериментальные теоретические данные не позволяют разрешить противоречия в данной системе, таким образом, необходимы новые экспериментальные исследования системы Но-Fe. По этой причине в настоящей работе фазовая диаграмма системы Но-Fe детально изучена во всем диапазоне концентраций.

Таблица 4 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Но-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(aHo)	Mg, <i>hP2-P6</i> ₃ / <i>mmc</i>	a = 3.5778, c = 5.6178	при 25 °C [27]
(βНо)	W, cI2-Im-3m	-	[27]
Ho ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.434, c = 8.284	Buschow [38]
Ho ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃ , <i>cF</i> 116- <i>Fm</i> -3 <i>m</i>	a = 12.032(1)	O'Keefe [44]
HoFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a =5.084, c =24.45	O'Keefe [44]
HoFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.305(1)	O'Keefe [44]

1.2.5. Система Sm-Co

Система Sm-Co экспериментально исследована несколько раз [51–58], помимо этого были опубликованы и термодинамические модели системы [59,60]. В системе Sm-Co образуются следующие интерметаллиды: Sm₂Co₁₇, SmCo₅, Sm₂Co₇, SmCo₃, SmCo₂, Sm₅Co₂ и Sm₃Co (Рисунок 5, Таблица 5). Соединения Sm₃Co и Sm₂Co₁₇ плавятся конгруэнтно, тогда как остальные соединения образуются по перитектическим реакциям. Интерметаллид Sm₂Co₁₇ существует в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной гексагональной модификации Sm_2Co_{17} co структурным Th_2Ni_{17} типом низкотемпературной ромбоэдрической со структурным типом Th₂Zn₁₇. Соединение Sm₂Co₇ кристаллизуется с образованием высокотемпературной гексагональной модификации со структурным типом Ce₂Ni₇, а при низких температурах стабильна ромбоэдрическая модификация со структурным типом Er₂Co₇.

Существует ряд противоречий в имеющихся литературных данных по данной системе:

- имеются существенные расхождения относительно температуры эвтектической реакции
 L ⇄ (γSm) + Sm₃Co. В работе [51] температура этой эвтектики измерена как 595 °C, что
 на 75 °C ниже, чем в представлено в работе [55], и на 90 °C ниже, чем в работе [58];
- температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Co) + Sm_2Co_{17}$ в работе Cataldo [56] определена на 10 градусов ниже, чем в работах [51,55];
- в работе [51] фаза Sm₅Co₁₉ не была обнаружена.

В связи с вышеизложенными противоречиями был сделан вывод о том, что прежде, чем исследовать тройную диаграмму состояния Sm-Fe-Co, необходимо провести

экспериментальные исследования для уточнения системы Sm-Co и разрешения спорных вопросов, присутствующих в литературе.

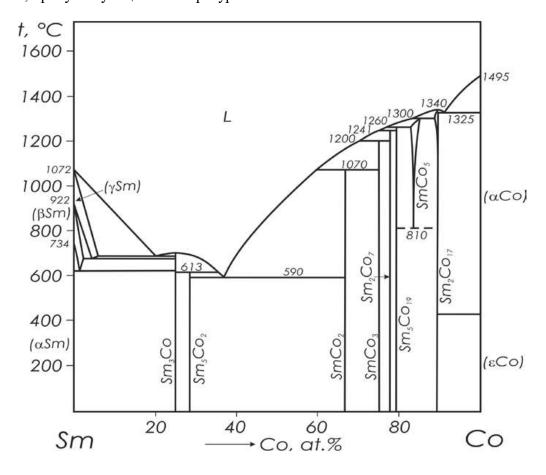


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы Sm-Co [61]

Таблица 5 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Sm-Co

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
βSm ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.341, c = 8.153	Lefevre и др [62]
αSm ₂ Co ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , hR57-R-3m	a = 8.400, c = 12.224	Lefevre и др [62]
Sm ₅ Co ₁₉	Ce ₅ Co ₁₉ , hR72-R-3m	a = 5.0314, c = 48.402	Khan [63]
SmCo ₅	CaZn ₅ (CaCu ₅),	a = 4.995, c = 3.965	Обогащенная Sm [51]
SIIICO5	P6/ mmm	a = 4.939, c = 4.008	Обогащенная Со [51]
αSm ₂ Co ₇	Ce ₂ Ni ₇ , hP36-	a = 5.041(5),	Buschow [51]
u31112C07	P6 ₃ /mmc	c = 24.327(10)	
βSm ₂ Co ₇	Gd ₂ Co ₇ , hR54-R-3m	a = 5.061, c = 36.504(1)	Khan [53]
$SmCo_2$	MgCu2, <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.260(3)	Buschow [51]
SmCo	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.050(4),	Buschow [51]
SmCo ₃		c = 24.590(10)	
Sm Co.	Mn ₅ C ₂ , mS28-C2/c	a = 16.282(8), b =	Могоон и пр [64]
Sm ₅ Co ₂		6.392(5), c = 7.061	Moreau и др [64]
Sm ₃ Co	Fe ₃ C, oP16- Pnma	a = 7.090(5), b = 9.625(8), c = 6.342(6)	Buschow [51]

1.2.6. Система Tb-Co

Информация о результатах экспериментальных исследований диаграммы состояния системы Тb-Co отсутствует. Предварительные построения этой системы, основанные на существующих данных об интерметаллических соединениях и реакциях образования соединений в других известных системах RE-Co, представлены в работах [65,66] (Рисунок 6). Взаимодействие компонентов в системе Tb-Co характеризуется образованием восьми интерметаллических соединений Tb_2Co_{17} , $TbCo_5$, Tb_2Co_7 , $TbCo_3$, $TbCo_2$, Tb_4Co_3 , $Tb_{12}Co_7$ и Tb_3Co (Таблица 6). Соединение Tb_2Co_{17} плавится конгруэнтно при 1380 °C, тогда как соединение Tb_4Co_3 образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftarrows Tb_4Co_3$ при 690 °C. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

Предполагается, что в системе Tb-Co присутствуют две эвтектики: $L \rightleftarrows Tb_2Co_{17} + (\alpha Co)$ при 1355 °C и 93% (ат.) Со и $L \rightleftarrows TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ при 695 °C и 37.5 % (ат.) Со [30].

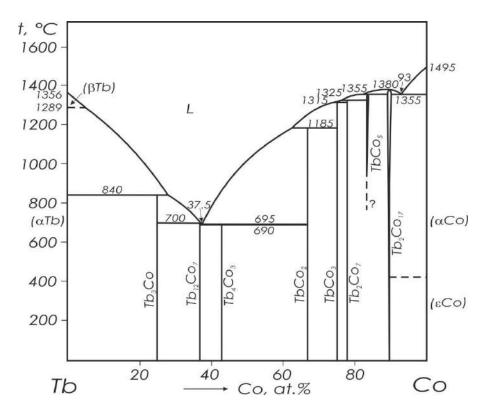


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы Tb-Co [65]

Соединения Tb_2Co_{17} и $TbCo_5$ при высоких температурах имеют незначительные области гомогенности. Область гомогенности соединения Tb_2Co_{17} при температуре выше 1000 °C составляет порядка 1 %. Область гомогенности $TbCo_5$ при температуре выше 900 °C составляет порядка 2 %. Соединение Tb_2Co_{17} существует в двух полиморфных

модификациях. Высокотемпературная модификация ($\beta Tb_2 Co_{17}$) имеет гексагональный тип структуры Th_2Ni_{17} , тогда как низкотемпературная модификация (αTb_2Co_{17}) имеет ромбоэдрический тип структуры Th_2Zn_{17} [38] . Температура превращения равна 1270 °C [38] . Ввиду полного отсутствия экспериментальных данных о фазовых равновесиях в этой системе целесообразно поставить задачу детального исследования фазовой диаграммы системы Tb-Co во всем диапазоне концентраций с привлечением методов ДTA, $P\Phi A$, C9M и MPCA.

Таблица 6 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ть-Со

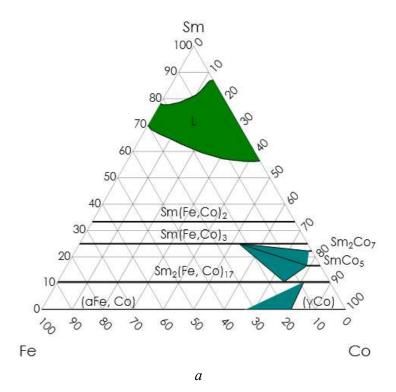
Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
βTb ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.348, c = 8.125	Buschow [38]
aTh Co	Zn ₁₇ Th ₂ , hR57-R-3m	a = 8.344, c = 12.19	Buschow [38]
αTb_2Co_{17}		a = 8.341(2), c = 12.152(4)	Ostertag Strnat [67]
TbCo ₅	CaCu ₅ , hP6-P6/mmm	a = 4.947, c = 3.982	Haszko [68]
Tb ₂ Co ₇	Gd_2Co_7 ,	a = 5.002, c = 36.21	Ostertag [69]
	hR54-R-3m	a = 5.008, c = 36.18	Buschow [70]
TbCo ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.0156(3), c = 24.424(1)	Dwight [71]
ThCo	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.1952	Harris и др [72]
TbCo ₂	TbFe ₂ , R -3 m	a = 5.090, c = 12.52	Villars [73]
Tb ₄ Co ₃	$Ho_4Co_3, P6_3/m$	a = 11.514, c = 4.007	Lemaire и др [74]
Tb ₁₂ Co ₇	Ho ₁₂ Co ₇ , P2 ₁ /c	a = 8.39, b = 11.32, $c = 13/97, \beta = 138,8^{\circ}$	Adams и др [75]
Tb ₃ Co	Fe ₃ C, oP16-Pnma	a = 6.985, b = 9.380, c = 6.250	Buschow [76]

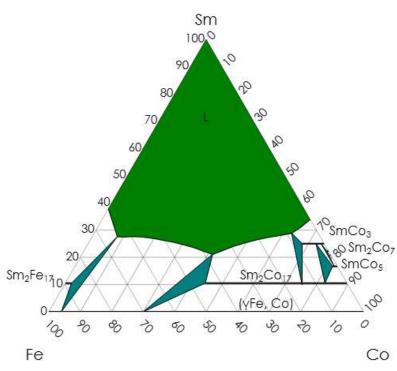
1.3 Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах

1.3.1 Система Sm-Fe-Co

Экспериментальные исследования фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Sm-Fe-Co представлены только в работе Schneider и др [77]. В этой работе методом диффузионных пар построено изотермическое сечения при 800 °C (Рисунок 7), проведены исследования фазовых равновесий при 1200 °C, изучена кристаллизация некоторых сплавов с использованием ДТА, а также представлены результаты расчета тройной системы, основанные на экстраполяции энергия Гиббса фаз двойных систем. В работе [77] отмечено, что соединение Sm₅Co₁₉ в исследуемых образцах не обнаружено. Обзор данной системы приведен в работе Raghavan [78]. Результаты расчетов с использованием еще одной

термодинамической модели представлены в работе Turchi и др [79], однако детали, в частности, параметры модели не опубликованы. Следует также отметить, что поверхность ликвидуса, построенная в работе [78] по данным работ [77], и рассчитанная в [79], существенно отличаются. Поэтому можно сделать вывод о необходимости более детального исследования фазовых равновесий в этой системе при кристаллизации во всей области составов.





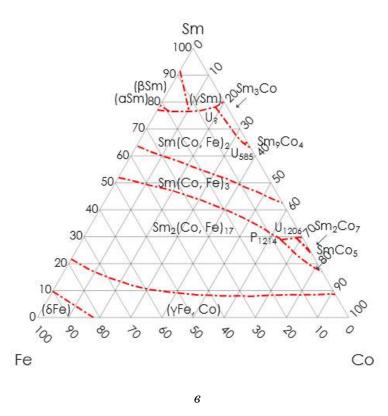


Рисунок 7 — Система Sm-Fe-Co: a) изотермическое сечение при 800 °C [77], δ) изотермическое сечение при 1200 °C [78], ϵ) поверхность ликвидуса [78].

1.3.2 Система Тb-Fe-Co

Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Тb-Fe-Co ограничиваются результатами одной работы Atiq [80], в которой на 5 сплавах, литых и отожженных при $1050\,^{\circ}$ C, построены фрагменты проекций поверхностей ликвидуса и солидуса и изотермического сечения при $1050\,^{\circ}$ C (Рисунок 8). При этом следует отметить, что на представленной автором проекции поверхности ликвидуса можно наблюдать нарушения правил геометрической термодинамики. Например, температурный минимум, зафиксированный авторами в области L + (γ Fe, α Co) + (Fe,Co)₁₇Tb₂ при $1360\,^{\circ}$ C ниже, чем температуры реакций L \rightleftharpoons (α Co) + Co₁₇Tb₂ и L + (γ Fe) \rightleftharpoons Fe₁₇Tb₂ в ограничивающий бинарных системах Tb-Co и Tb-Fe, соответственно. Кроме того, представленные данные базируются на устаревших версиях ограничивающих бинарных систем.

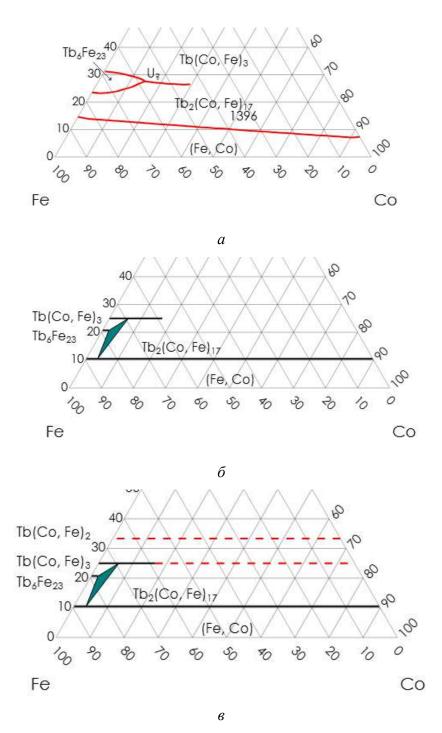


Рисунок 8 — Система Тb-Fe-Co: а) проекция поверхностей ликвидуса; б) проекция поверхностей солидус в) изотермическое сечение системы при 1050 °C [80]

1.4. Термодинамические свойств соединений систем RE - Me, где RE = Tb, Ho, Er, Me = Fe,Co

В работе Fartushna и Bulanova [66] на основе сравнительного анализа показано, что соединения RE_2Co_{17} присутствуют почти во всех системах от Се до Lu. Существуют две различные модификации фазы RE_2Co_{17} : Th_2Ni_{17} , $hP38-P6_3/mmc$ и Th_2Zn_{17} , hR57-R-3m. Для интерметаллида RE_2Co_{17} (P3M: Pr, Nd, Pm) обнаружены только соединения со структурой типа Th_2Zn_{17} . Для соединений RE_2Co_{17} (P3M: Ce, Sm, Gd-Ho) низкотемпературной

модификацией является Th_2Zn_{17} -тип, а высокотемпературной - Th_2Ni_{17} . Интерметаллиды с тяжелыми P3M (Er, Tm, Yb, Lu) образуют соединения только со структурным типом Th_2Ni_{17} . С увеличением порядкового номера P3M соединение RE_2Co_{17} меняет характер образования с инконгруэнтного (как в системах Ce-Co и Pr-Co) на конгруэнтное плавление (Me: Co, RE: Nd, Sm, Dy - Lu). Обычно это означает, что энтальпии образования соединений RE_2Co_{17} должны становиться более отрицательными с увеличением порядкового номера P3M. Такая же тенденция была выявлена в работе [66] для соединений RE_2Co_{17} , $RECo_5$ и $RECo_3$.

Первое экспериментальное определение энтальпии образования для Gd₂Co₁₇ и Dy₂Co₁₇ методом калориметрии сброса и растворения в жидком олове было проведено Шоттом и Зоммером [81]. Следует отметить, что фазовый состав образцов не проверялся, авторы приводят только химический состав. Позднее Colinet и др. [82], используя аналогичный метод, но с жидким алюминием в качестве растворителя, определили энтальпию образования Gd₂Co₁₇. В работе [82] указано, что образцы были однофазными на основе результатов РФА, однако о модификации соединения не сообщалось. В работе Meyer-Liautaud и др. [83] энтальпия образования Sm₂Co₁₇ была получена методом экстраполяции данных по энтальпиям сброса и растворения образцов с содержанием 13-20 ат. % Sm. Meschel и др. [32] получили экспериментальные значения энтальпий образования (RE₂Co₁₇, где RE = Ce-Sm, Tb, Dy) методом калориметрии прямой реакции. Приведенные в работе [32] значения не позволяют сделать вывод о наличии какой-либо зависимости энтальпий образования соединений RE₂Co₁₇ от порядкового номера редкоземельного элемента. Энтальпии образования для соединений Ho₂Co₁₇ и Er₂Co₁₇ экспериментально не определены.

Анализ данных о фазовых равновесиях и термодинамических свойствах, представленных в работе Fartushna и др. [66], свидетельствует о том, что в системах RE-Co соединения RE_2Co_7 образуются по перитектическим реакциям, причем температура образования имеет тенденцию к увеличению с ростом порядкового номера P3M. Увеличение содержания P3M приводит к более отрицательным значениям энтальпии образования RE_2Co_{17} , $RECo_5$ и $RECo_3$ [66].

Экспериментально установлено, что некоторые соединения состава RE_2Co_7 (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) существуют в 2-х модификациях: Gd_2Co_7 , hR54-R-3m и Ce_2Ni_7 , hP36- $P6_3/mmc$. Модификация с типом структуры Gd_2Co_7 является высокотемпературной фазой для соединений RE_2Co_7 (RE = La, Ce, Pr, Nd, Sm) и единственным зарегистрированным типом структуры для RE_2Co_7 (RE = Gd-Tm, Lu). Данные по стандартной энтальпии образования RE_2Co_7 (Sm_2Co_7) при комнатной температуре были получены только в одной

работе Meyer-Liautaud и др [83] методом калориметрии растворения, поэтому согласно принятой классификации ИЮПАК относятся к классу предварительных. Приведенное в работе значение $\Delta_i H^0$ получено в результате экстраполяции данных для образцов из области составов 13-20 ат. % Sm.

Характер образования соединений REFe₃ в системах RE-Fe неоднозначен. Соединение такой стехиометрии нестабильно в бинарных системах железа с элементами от La до Pm. В системах RE-Fe (Sm, Gd, Tb) соединение образуется в результате перитектической реакции жидкости с одним из 2-х интерметаллидов: Sm_2Fe_{17} или RE_6Fe_{23} (RE: Gd, Tb). Температура плавления повышается с увеличением атомного номера редкоземельного элемента. В системах с Dy-Fe и Ho-Fe фаза $REFe_3$ является конгруэнтно-плавящейся, а в системах с более тяжелыми редкоземельными элементами (Er-Lu) соединения $REFe_3$ образуются по перитектической реакции $L+REFe_2 \leftrightarrow REFe_3$. Данные о термодинамических свойствах соединений $REFe_3$ весьма ограничены. Первое экспериментальное определение $\Delta_t H^o$ для $GdFe_3$, полученное с помощью калориметрии растворения, было представлено Colinet и др. [82]. Позже энтальпии образования DyFe₃ и $ErFe_3$, полученные тем же методом, были представлены Norgren и др. [84].

Таким образом энтальпии образования REFe₃ (RE = Sm-Lu) измерены только для соединений с Gd, Dy, Ho. По имеющимся данным нельзя проследить какой-либо зависимости энтальпии образования от порядкового номера P3M.

Выводы по обзору литературы

Несмотря на востребованность материалов на основе железа, кобальта и РЗМ, в частности, сплавов систем Fe-Co-Sm и Fe-Co-Tb, данные по фазовым равновесиям в системах фрагментарны и противоречивы. В частности:

- существуют противоречия в определении температур эвтектических реакций (L \rightleftarrows Sm₅Co₂ + SmCo₂, L \rightleftarrows (γ Sm) + Sm₃Co и L \rightleftarrows (α Co) + Sm₂Co₁₇) в системе Sm-Co;
- фазовые равновесия в системе Sm-Fe в области богатой самарием не исследованы;
- фазовые равновесия в системе Sm-Fe-Co исследованы в ограниченном концентрационном и температурном интервале, а единственная экспериментальная работа [77] по фазовым равновесиям вступает в противоречия с результатами исследования двойных систем, что требует дополнительного экспериментального изучения фазовых равновесий в этой системе;
- единственный вариант фазовой диаграммы Ho-Fe [42], предложенный по результатам экспериментальных исследований, содержит ряд особенностей,

которые не согласуются с термодинамическими представлениями теории фазовых равновесий;

- в литературе существует только неподтвержденное экспериментально предположение о топологии фазовой диаграммы системы Тb-Сo, в связи с чем необходимо детальное исследование этой системы;
- система Tb-Fe-Co предварительно исследована только в области концентраций до 35 ат.% Tb.

Несмотря на наличие в литературе нескольких вариантов термодинамических моделей исследуемых 2-х и 3-компонентных систем, образованных Fe, Co, Ho, Tb,Er и Sm, данных о термодинамических свойствах фаз крайне мало, что в значительной мере снижает предиктивную способность моделей. В частности:

- в ряду RE₂Co₁₇ (RE = Ce-Lu) энтальпии образования Ho₂Co₁₇ и Er₂Co₁₇ экспериментально не определены;
- несмотря на то, что соединения RE₂Co₇, REFe₃ присутствуют практически во всех системах RE-Co, RE-Fe, стандартная энтальпия образования определена только для соединений Sm₂Co₇, GdFe₃, DyFe₃ и ErFe₃.

2 Методология исследования

2.1 Приготовление литых и отожженных образцов

Для получения сплавов использовали исходные компоненты следующей чистоты:

- железо чистотой 99.99 % (масс.);
- кобальт чистотой 99.9 % (масс.)
- самарий чистотой 99.9 % (масс.);
- тербий чистотой 99.9 % (масс.);
- -гольмий чистотой 99.9 % (масс.);
- эрбий чистотой 99.9%(масс.).

Сплавы выплавляли в электродуговой печи с вольфрамовым нерасходуемым электродом на медном поде с водным охлаждением в среде аргона марки "А" ($N_2 - 0.01\%$ масс.), $O_2 - 0.003\%$ масс.), влага $-3\cdot10^{-5}$ кг/м³) (давление 40-50 кПа). Для дополнительного геттерирования использовали чистый титан. Для получения гомогенных по составу сплавов слитки переплавляли 4-5 раз. Вес слитков составлял 2-3 г. Потери массы при плавке контролировали взвешиванием на аналитических весах. Угар сплавов, как правило, не превышал 0.5% по массе. Химический состав сплавов определяли методом MPCA.

Для построения изотермических сечений, а также поверхности солидуса проводили отжиг образцов в атмосфере аргона в трубчатой печи Nabertherm RHTV 120/300/1700; температуру поддерживали с точностью $\pm 3^{\circ}$ С. Перед отжигом сплавы помещали в конверты из танталловой фольги, которая исполняла роль дополнительной защиты образцов от окисления; конверты помещали в корундовый тигель, в который также дополнительно засыпали титановую стружку для дополнительной защиты от окисления. По окончании отжигов образцы закаляли в масло. Длительность отжига зависела от времени, необходимого для достижения равновесия. Достижение равновесного состояния контролировалось по отсутствию изменения состава фаз и морфологии структурных составляющих при повторном длительном отжиге образцов.

2.2. Микроструктурные исследования (МСА)

Для проведения микроструктурных исследований образцы сплавов разрезали пополам, внутренняя часть образца подвергалась обработке для получения металлографического шлифа. Пробоподготовка металлографических шлифов состояла из шлифовки на листах абразивной бумаги SiC разной зернистости с последующей полировкой на дисках с нанесенным тканевым покрытием с добавлением алмазных и

оксидной (SiO₂) суспензий. Качество поверхности контролировали с помощью светового микроскопа (Olympus-GX71F-5). Химическое травление не проводили.

Подготовленные образцы исследовали с помощью оптической микроскопии (ОМ) (Olympus-GX71F-5) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием микроскопа TESCAN VEGA LMH с катодом LaB₆ и системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа - Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Для MPCA анализ проводился на частицах с размером более 2 мкм. Напряжение ускорения при испытаниях MPCA составляло 20 кВ. Точность каждого измерения сильно зависит от характеристик самого образца, таких как размер исследуемых частиц и их морфология, качество поверхности и т. д. Чтобы повысить точность измерения, анализировали 5-10 точек для каждой фазы на одном образце.

2.3. Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) и рентгеноструктурный анализ (РСА) образцов применяли для определения фазового состава сплавов и оценки параметров решетки фаз. Измерения проводили на CuKα-излучении при напряжении 40 кВ и токе 40 мА; фильтрацию выполняли с помощью Ni-кристаллического монохроматора. Измерения дифракции рентгеновских лучей проводили с помощью многофункционального дифрактометра Bruker-AXS D8 Discover. рентгеновского Параллельный луч с расходимостью 0.03° формировался с помощью зеркала Гобеля. Интенсивность отраженного луча измеряли с помощью позиционно-чувствительного детектора LYNXEYE (угловое разрешение 0.015°). Индексирование отражений проводили с помощью пакетов программ WinXPOW и PowderCell [85]. Параметры решетки рассчитывали методом наименьших квадратов. Полнопрофильный анализ методом Ритвельда был выполнен для отдельных выбранных образцов с использованием программного обеспечения PowderCell [85].

2.4. Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Температуры фазовых превращений определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА). Исследования проводились на установке LABSYS evo Setaram (Setaram Instruments) в корундовых тиглях в постоянном потоке (20 мл/мин) Ar сверхвысокой чистоты. Для калибровки использовали чистые металлы Sn (99.9995%), Pb (99.9995%), Al (99.995%), Ag (99.99%), Au (99.99%), Cu (99.999%), Ni (99.99%), Fe (99.99%) и Pd (99.99%). В начале всех испытаний камера для образцов вакуумировалась до \sim 1 - 10 Па, а затем заполнялась Ar сверхвысокой чистоты (99.9995%), дополнительно очищенным

от следов O_2 кислородной ловушкой SGT. Скорость нагрева/охлаждения составляла 5- $10\,^{\circ}$ С/мин. Масса образцов составляла ~ 0.1 - $0.5\,^{\circ}$ Г.

Температуру фазовых превращений определяли преимущественно по кривым нагрева. В некоторых случаях, при слабо выраженных эффектах на нагреве и при отсутствии сильного переохлаждения, температуры превращений определяли по эффектам на охлаждении. Точность измерения температуры составляла 1 %.

2.5. Калориметрия сброса и растворения

Определение энтальпий образования соединений проводили методом калориметрии сброса и растворения с использованием изопериболического калориметра типа Tian-Calvet AlexSys 1000 (Setaram, Франция), оснащенного датчиком 3D Calvet, который обеспечивает высокую чувствительность и точность. Измерительная система состоит из сдвоенной системы термопар, расположенной в молибденовом монолитном блоке, окруженном печью. В двух ячейках термопарного блока размещены трубки из жаропрочного никелевого сплава Inconel таким образом, что заваренный конец трубок находится в горячей зоне печи, а открытый конец выходит на поверхность в верхней части калориметра. В защитные никелевые трубки помещаются трубки из кварцевого стекла, в которых размещается тигель Al₂O₃ с растворителем и система продувки инертным газом. Обе ячейки калориметра AlexSys являются рабочими и могут быть попеременно использованы во время одного эксперимента, при этом калибровка проводится для каждой ячейки отдельно. Все эксперименты проводились в постоянном потоке (20 мл/мин) Ar сверхвысокой чистоты. На поверхности системы продувки инертным газом сделаны специальные выступы, чтобы избежать охлаждение расплава. Для дополнительной очистки аргона над поверхностью расплава была расположена трубочка из титана.

Калориметрические измерения проводились при $T = 1073 \text{ K } (800 \, ^{\circ}\text{C})$ в тиглях из оксида алюминия. При подборе растворителя выполнялись следующие условия:

- количество молей растворителя было намного больше, чем число молей растворенного вещества (таким образом, состав ванны с растворителем стремился к состоянию бесконечно разбавленного раствора);
- никаких реакций с образованием третьих соединений не происходило в процессе эксперимента даже после того, как все образцы серии были растворены;
 - в ходе опытов происходило достаточно быстрое и полное растворение образца.

Растворение каждого образца в ванне с растворителем завершалось в течение примерно 1 часа. Для каждого вещества использовалась отдельная чистая ванна с растворителем. После эксперимента поверхность ванны проверяли на наличие нерастворившихся частиц образца. Если такие частицы были обнаружены, то все

результаты, полученные в этой серии экспериментов, считались недействительными. По окончании серии экспериментов закристаллизовавшиеся ванны разрезали, полировали и проверяли с помощью оптической микроскопии на наличие нерастворенных образцов.

Калибровку калориметра проводили методом сброса образцов α -Al₂O₃ (NIST) по 5-10 мг в пустой тигель в начале и в конце каждой серии экспериментов. Приращение энтальпии между комнатной температурой и температурой внутри калориметра (1073 K/800 °C) рассчитывали по уравнению для α -Al₂O₃ (NIST), представленному в справочнике [86]:

$$H_T$$
 - $H_{273.15} = AT^{-2} + BT^{-1} + C\ln T + K + DT + ET^2 + FT^3 + GT^4 + HT^5$ (Дж/моль) (1) где $A = 6.6253 \cdot 10^7$, $B = -4.54238 \cdot 10^6$, $C = -5.475599 \cdot 10^4$, $D = 2.574076 \cdot 10^2$, $E = -8.57516 \cdot 10^{-2}$, $F = 4.299063 \cdot 10^{-5}$, $G = -1.15192 \cdot 10^{-8}$, $H = 1.26351 \cdot 10^{-12}$, $K = 2.5819702 \cdot 10^5$.

Серия из 3-7 успешных сбросов использовалась для расчета калибровочного коэффициента, который был измерен в пределах 0.00441-0.00455 Дж/мкВ, в зависимости от используемого комплекта кварцевых трубок и времени года. Калибровочные коэффициенты для каждой серии экспериментов указаны в соответствующих разделах по результатам настоящей работы.

3 Результаты исследования фазовых равновесий

3.1. Фазовые равновесия в системах Тb-Со и Тb-Со-Fe

3.1.1. Результаты исследования системы Тb-Со

Результаты исследования систем, содержащих тербий (Tb-Co и Tb-Co-Fe), представлены в публикациях автора диссертационной работы [87].

Как уже упоминалось в обзоре литературы, система Тb-Со ранее экспериментально не исследовалась. В настоящей работе [87] было проведено исследование 15-и сплавов различных составов методами ДТА, РФА, СЭМ и МРСА. Фазовый состав исследованных сплавов и состав фаз по результатам МРСА представлены в таблице п.1.1 Приложения 1. Температуры фазовых переходов, определенные по результатам ДТА, сведены в таблице п.1.2 Приложения 1, примеры ДТА кривых некоторых сплавов приведены на рисунке п.1.1 Приложения 1. На рисунке 9 представлены микроструктуры ряда исследованных литых образцов системы Тb-Со различного состава. Здесь и далее по тексту при указании процентов имеются в виду атомные %, в случае если не указано иное.

Микроструктура сплава Со-7ат.% Тb (рисунок 9 a) является полностью эвтектической ((α Co) + Tb₂Co₁₇). Данные ДТА показали, что температура этой эвтектической реакции L \rightleftharpoons (α Co) + Tb₂Co₁₇ составляет 1330 °C, как показано на рисунке п.1.1 a Приложения 1; согласно данным MPCA, состав эвтектики составлял 93.1 ат.% Со. Полученные результаты представлены в таблицах п.1.1 и п.1.2 Приложения 1.

Почти однофазная Tb_2Co_{17} микроструктура литого сплава с содержанием 10.5 ат.% Tb (рисунок 9 δ) указывает на то, что соединение Tb_2Co_{17} плавится конгруэнтно, как это было предположено ранее в работах [65,66]. Дифференциальный термический анализ сплава показал, что температура плавления Tb_2Co_{17} равна 1347 °C. Согласно данным MPCA, этот интерметаллид имеет область гомогенности от 88.5 до 90.1 ат.% Со (таблица n.1.2 Приложения 1).

В микроструктуре литого сплава с содержанием 16 ат.% Ть присутствуют следующие структурные составляющие: первичные кристаллы фаза Tb_2Co_{17} , кристаллы фазы $TbCo_5$, образовавшиеся по перитектической реакции $L + Tb_2Co_{17} \rightleftarrows TbCo_5$ при $1313^{\circ}C$ и эвтектика $L \rightleftarrows TbCo_5 + Tb_2Co_7$, образовавшаяся при $1286 \, ^{\circ}C$. Эвтектический характер реакции $L \rightleftarrows TbCo_5 + Tb_2Co_7$ подтверждается также практически полностью эвтектической микроструктурой сплава, содержащего $20 \, \text{ат}\% \, \text{Ть}$.

На кривых ДТА не обнаружен тепловой эффект, соответствующий эвтектоидной реакции $TbCo_5 \rightleftharpoons Tb_2Co_{17} + Tb_2Co_7$. Вероятно, это связано с медленной кинетикой процесса и небольшим тепловым эффектом этой твердофазной реакции. Следует также отметить, что

в сплаве с содержанием 17 ат.% Тb фаза Tb_2Co_{17} не обнаружена, первичной фазой в этом сплаве является фаза $TbCo_5$, вслед за которой образуется фаза Tb_2Co_7 . Рентгенофазовый анализ подтверждает существование этих фаз, как показано на рисунке 10~a.

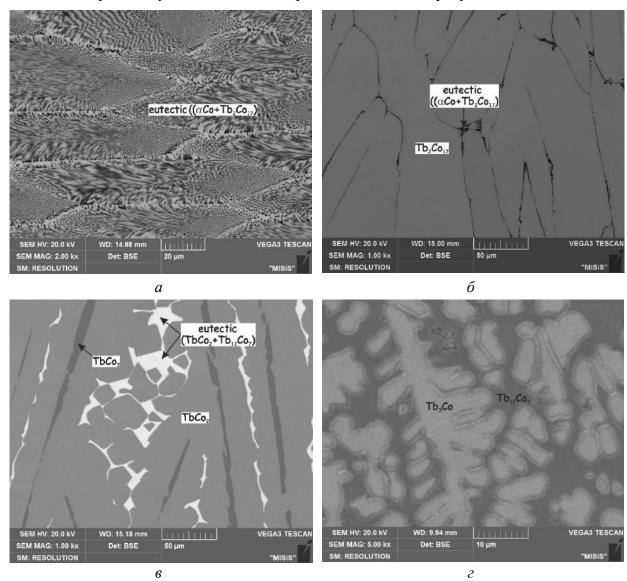


Рисунок 9 — Микроструктура литых сплавов системы Tb-Co: a — Co-7% Tb, увеличение $\times 5560$, эвтектика ((α Co) + Tb₂Co₁₇); δ — Co-10.5% Tb, увеличение $\times 1000$, Tb₂Co₁₇ + эвтектика ((α Co) + Tb₂Co₁₇); ϵ — Co-35% Tb, увеличение $\times 556$, TbCo₃ + TbCo₂ + эвтектика (ТbCo₂ + Tb₁₂Co₇); ϵ — Co-70% Tb, увеличение $\times 5000$, Tb₃Co + Tb₁₂Co₇

Полученные в данной работе результаты подтверждают инконгруэнтный характер плавления фазы Tb_2Co_7 по реакции $L + TbCo_3 \rightleftarrows Tb_2Co_7$. Температура перитектики определена нами как 1294 °C согласно данным ДТА образцов системы Co-Tb с содержанием 24.5 и 22.2 ат% Tb (рисунок п.1.1 θ Приложения 1).

Однофазная микроструктура фазы $TbCo_3$ (подтверждается микроструктурой на рисунке 96 и данными $P\Phi A$, рисунок 10 6) свидетельствует о конгруэнтном плавлении

фазы, что не подтверждает гипотезу Okamoto [65]. Температура конгруэнтной точки составляет 1312 °C.

В сплаве с содержанием 35 ат.% Тb, как видно из рисунка 9 ϵ , сначала кристаллизуется небольшое количество фазы TbCo₃, затем в результате перитектической реакции L + TbCo₃ \rightleftharpoons TbCo₂ образуется фаза Лавеса TbCo₂ при 1212 °C, а завершается кристаллизация эвтектической реакцией L \rightleftharpoons TbCo₂ + Tb₁₂Co₇ при 694 °C (рисунок п.1.1 ϵ Приложения 1). По данным MPCA состав этой эвтектики составляет 37.1 ат.% Со (таблица п.1.2 Приложения 1).

На кривой нагрева ДТА (рисунке п.1.1 ∂ Приложения 1) литого сплава, содержащего 62.5 ат.% Тb, присутствуют тепловые эффекты, соответствующие двум реакциям: перитектоидной TbCo₂ + Tb₁₂Co₇ \rightleftarrows Tb₄Co₃ при 690 °C и эвтектической L \rightleftarrows TbCo₂ + Tb₁₂Co₇ при 694 °C.

Комплексом методов МСА (рисунок 9 ε) и ДТА (рисунок п.1.1 e Приложения 1) подтверждено перитектическое образование соединения $Tb_{12}Co_7$, что согласуется с результатами прогнозов, сделанных в работах [65,66]. Температура этой перитектической реакции $L + Tb_3Co \rightleftarrows Tb_{12}Co_7$ составляет, по нашим данным, 699 °C (рисунок п.1.1 e Приложения 1).

Наиболее богатое тербием соединение Tb_3Co в системе Tb-Co, в отличие от ранее высказанных предположений [65,66], плавится конгруэнтно, что подтверждается практически однофазной микроструктурой литого сплава с содержанием 75 ат.% Tb. Согласно данным ДТА температура плавления Tb_3Co составляет 812 °C. Исходя из кривой нагрева ДТА образца, содержащего 80 ат.% Tb (рисунок $\pi.1.1$ π Приложения 1), температура эвтектиче- ской реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co$ составляет 806 °C.

По результатам проведенных исследований на основании результатов РФА, МСА, МРСА и ДТА построена диаграмма состояния Тb-Co (рисунок 11). Подтверждено существование восьми интерметаллических соединений Tb_2Co_{17} , $TbCo_5$, Tb_2Co_7 , $TbCo_3$, $TbCo_2$, Tb_4Co_3 , Tb_12Co_7 и Tb_3Co . Установлено, что соединения Tb_2Co_{17} , $TbCo_3$, $TbCo_3$, $TbCo_2$, Tb_4Co_3 , Tb_4Co_3 образуется в твердом состоянии при 690 °C по перитектоидной реакции $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftarrows Tb_4Co_3$. Остальные соединения образуются в результате перитектических реакций $L + Tb_2Co_{17} \rightleftarrows TbCo_5$, $L + TbCo_3 \rightleftarrows Tb_2Co_7$, $L + TbCo_3 \rightleftarrows TbCo_2$ и $L + Tb_3Co \rightleftarrows Tb_{12}Co_7$ при 1313, 1294, 1212 и 699 °C, соответственно. Помимо этого в системе реализуются четыре эвтектические реакции $L \rightleftarrows (\alpha Co) + Tb_2Co_{17}$ при 1330 °C и 93.1 ат.% Co, $L \rightleftarrows TbCo_5 + Tb_2Co_7$ при 1286 °C и 80.5 ат.% Co и $L \rightleftarrows Tb_{12}Co_7 + TbCo_2$ при 694 °C и при 37.1 ат.% Co и $L \rightleftarrows (\alpha Tb) + Tb_3Co$ при 806 °C и 22 ат.% Co. Фаза Tb_2Co_{17} имеет область гомогенности (таблица п.1.1 Приложения 1). Растворимость Tb в Co

незначительна и не превышает 0.1 ат.%. Растворимость Со в Тb отсутствует (таблица п.1.1 Приложения 1).

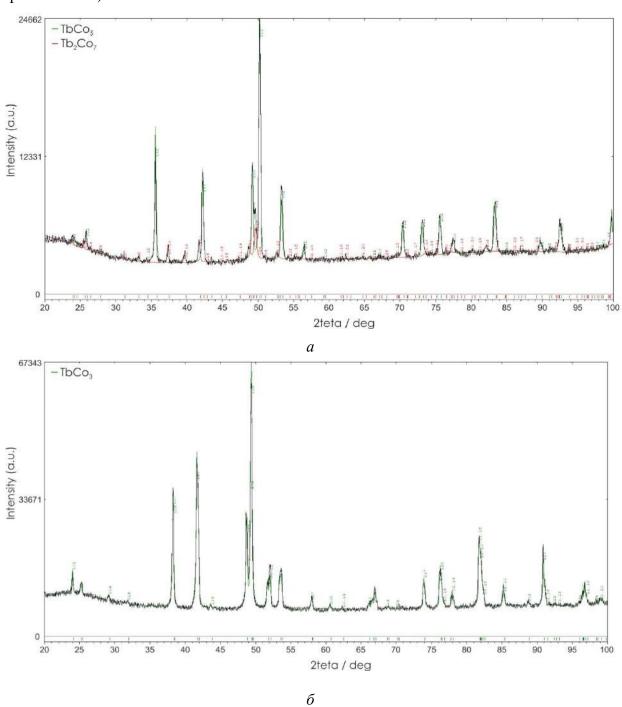


Рисунок 10 — Рентгенограммы литых сплавов системы Тb-Co: $a-{\rm TbCo_5}+{\rm Tb_2Co_7}$ (сплав с содержанием 17% Tb); $\delta-{\rm TbCo_3}$ (сплав с содержанием 25% Tb)

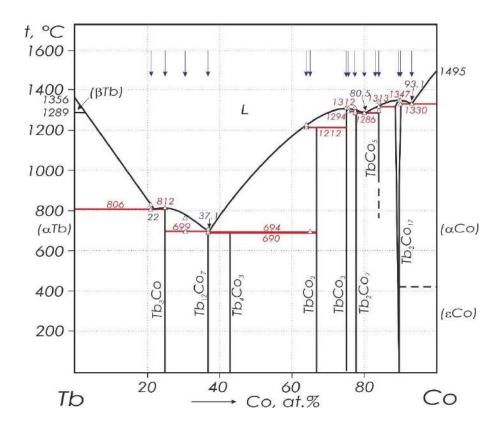


Рисунок 11— Диаграмма состояния системы Тb-Co, построенная по результатам данной работы; ∆ — данные ДТА, ↓ — состав исследованных сплавов

3.1.2. Результаты исследования системы Tb-Fe-Co

Исследования фазовых равновесий в системе Tb-Fe-Co проводились методами ДТА, МСА (СЭМ), МРСА и РФА на образцах 28-и различных составов трехкомпонентных сплавов в литом и отожженном состояниях. Отжиги проводили при 1200 °C (100 ч) или 1000 °C (1 месяц).

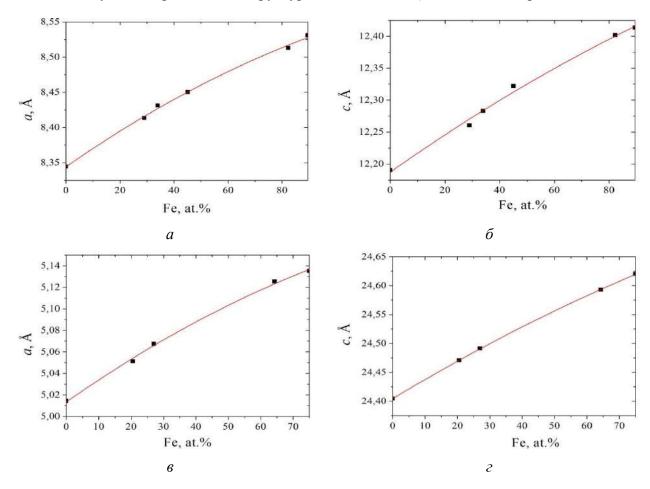
Химический и фазовый составы исследованных образцов сплавов системы Тb-Fe-Co, их температуры ликвидуса и солидуса, а также результаты СЭМ/МРСА приведены в таблицах п.1.3 и п.1.4 Приложения 1, соответственно. Наблюдаемые фазы идентифицировали по данным РФА и МРСА. Кристаллические структуры и параметры решетки фаз системы Тb-Fe-Co, полученные в результате полнопрофильного анализа методом Ритвельда, представлены в таблице п.1.5 Приложения 1. По результатам работы построены проекции поверхностей ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермические сечения при 1200 и 1000 °C, политермические сечения (для сплавов с 20% Тb, 30% Тb, 40% Тb), установлены схемы реакций при кристаллизации.

Последующее обсуждение экспериментальных результатов состоит из двух частей, в первой из которых рассматривается построение поверхностей ликвидуса и солидуса,

политермических сечений, диаграммы плавкости и схемы реакций Шейля, а во второй – построение изотермических сечений.

3.1.2.1. Поверхности ликвидуса и солидуса системы Tb-Fe-Co

Изоструктурные соединения Tb_2Fe_{17} и Tb_2Co_{17} (структурный тип Th_2Ni_{17} , hP38-P63/mmc), $TbFe_3$ и $TbCo_3$ (структурный тип $PuNi_3$, hR36-R $\overline{\bf 3}$ m) и фазы Лавеса $TbFe_2$ и $TbCo_2$ (структурный тип $MgCu_2$, cF24- $Fd\overline{\bf 3}$ m) образуют непрерывные ряды твердых растворов $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, $Tb(Fe,Co)_3$ и $Tb(Fe,Co)_2$, что подтверждается зависимостями параметров решеток этих фаз от концентрации Fe, представленными на рисунке 12~a- ∂ . Параметры решетки увеличиваются с увеличением содержания Fe в соответствии с радиусами атомов металлов Co и Fe. Рентгенограммы некоторых литых образцов представлены на рисунке 13. Следует отметить, что фаза $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ наблюдалась в большинстве случаев в виде низкотемпературной ромбоэдрической модификации фазы со структурой типа $Zn_{17}Th_2$. Однако в литом сплаве Ne15 (Fe-50%Co-5%Tb) наблюдали высокотемпературную гексагональную модификацию со структурой типа Th_2Ni_{17} (таблица n.1.5 Приложения 1).



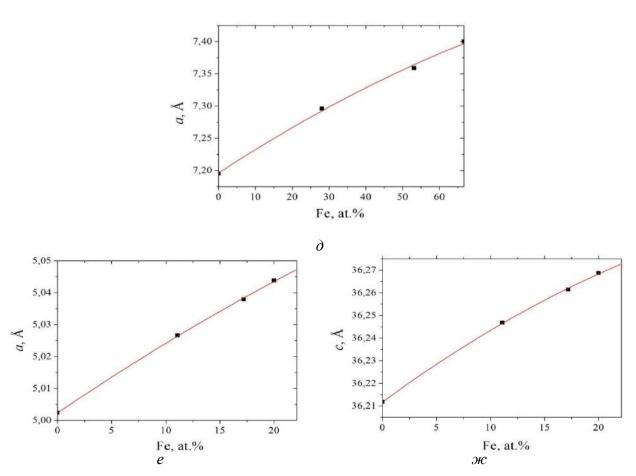
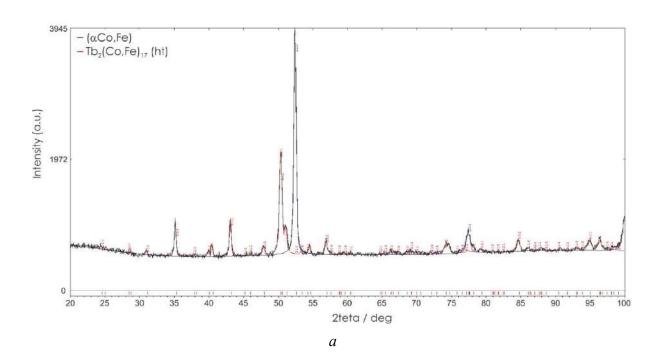
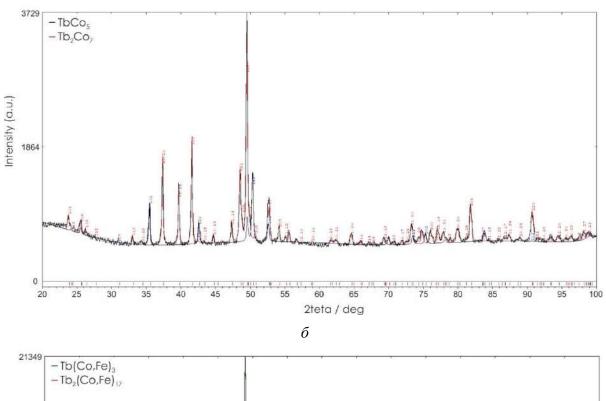
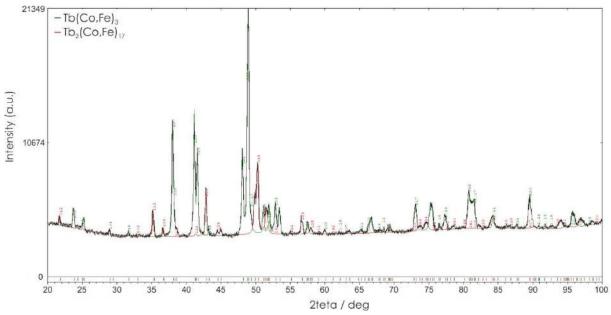


Рисунок 12 — Параметры решетки фаз системы Тb- Fe-Co от содержания Fe: a — $\mathrm{Tb_2(Fe,Co)_{17}}$, параметр a; δ — $\mathrm{Tb_2(Fe,Co)_{17}}$, параметр c; δ — $\mathrm{Tb(Fe,Co)_{3}}$, параметр a; ε — $\mathrm{Tb(Fe,Co)_{3}}$, параметр c; δ — $\mathrm{Tb(Fe,Co)_{2}}$, параметр a; e — $\mathrm{Tb_2Co_{7}}$, параметр c.







в

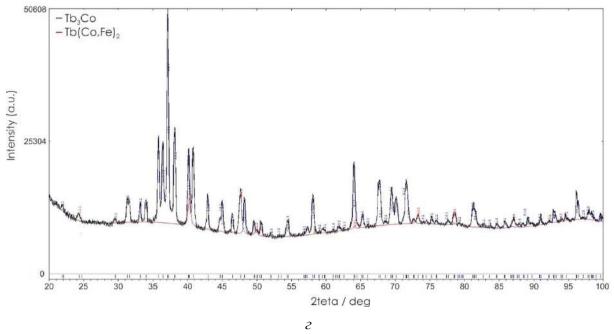


Рисунок 13 — Рентгенограммы литых сплавов системы Tb-Fe-Co: a — Fe-50% Co-5% Tb (№15), (α Fe,Co) + Tb₂(Fe,Co)₁₇; δ — Fe-65% Co-20% Tb (№14), TbCo₅ + Tb₂Co₇; δ — Fe-45% Co-20% Tb (№12), Tb₂(Fe,Co)₁₇ + Tb(Fe,Co)₃; ε — Fe-20% Co-70% Tb (№8), Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂

Двойные фазы TbCo₅ и Tb₂Co₇ демонстрируют самые широкие области гомогенности в тройной системе Tb-Fe-Co. Постоянное содержание Tb в этих соединения и линейная форма их областей гомогенности, свидетельствует о том, что Fe занимает позиции Co в кристаллической решетке. Максимальная растворимость Fe вблизи температуры солидуса в фазах TbCo₅ и Tb₂Co₇ определена как 20.4 и 24.0 ат.%, соответственно.

Растворимость железа в фазах $TbCo_5$ и Tb_2Co_7 уменьшается с понижением температуры. Содержание железа в фазе $TbCo_5$ снижается с \sim 15 до \sim 10 ат.% Fe при понижении температуры с 1200 и 1000 °C (таблица п.1.4 Приложения 1). Аналогичное снижение температуры приводит к снижению растворимости Fe в фазе Tb_2Co_7 с \sim 20 до \sim 18 ат%.

По данным MPCA сплава №9 (Fe-7.5%Co-20%Tb), отожженного при температуре 1200 °C в течение 100 часов, максимальная растворимость Со в фазе Tb₆Fe₂₃ не превышает 8.4 ат.% при температурах вблизи солидуса (таблица п.1.4 Приложения 1).

По данным MPCA (таблица п.1.4 Приложения 1), область гомогенности Tb₆Fe₂₃ практически не зависит от температуры в исследованном интервале температур.

Богатые Тb фазы $Tb_{12}Co_7$ и Tb_3Co имеют относительно низкую растворимость Fe, которая составляет 1.5 и 2.8 ат.% Fe, соответственно. Максимальная растворимость тербия в ГЦК твердом растворе ($\alpha Co, \gamma Fe$) составляет менее 1 ат.%.

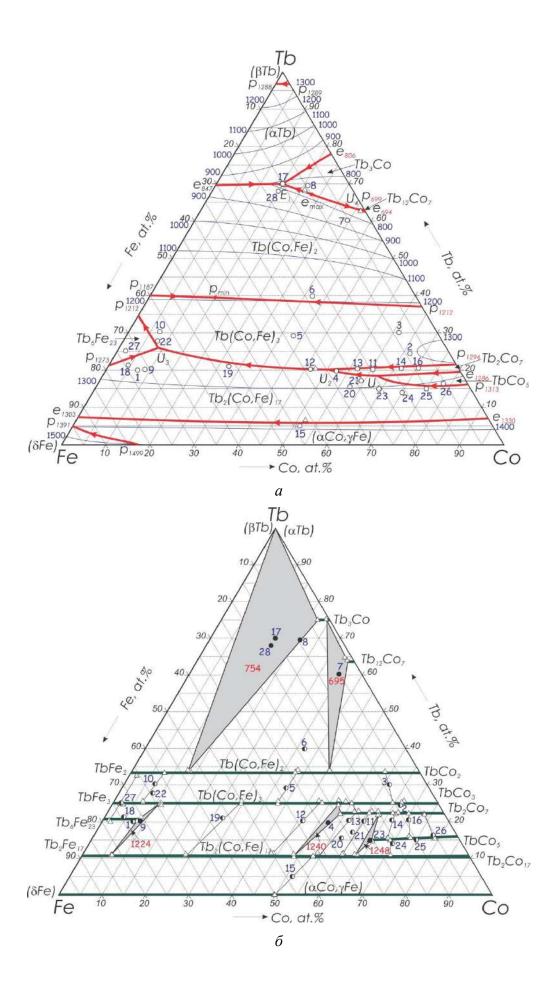
Проекция поверхности ликвидуса системы Тb-Fe-Co, полученная в результате настоящего исследования, показана на рисунке 14 a. Микроструктуры некоторых литых и отожженных образцов представлены на рисунке 15. Поверхность ликвидуса (рисунок 14 a) состоит из 12-и областей первичной кристаллизации фаз, соответствующих твердым растворам на основе компонентов (α Co, γ Fe), (δ Fe), (δ Fe), (δ Tb), (α Tb) и бинарных соединений Tb₂(Fe,Co)₁₇, Tb₆Fe₂₃, Tb(Fe,Co)₃, Tb(Fe,Co)₂, TbCo₅, Tb₂Co₇, Tb₁₂Co₇ и Tb₃Co. Выявлено пять инвариантных четырехфазных реакций: одна эвтектического типа и четыре переходного типа.

Область первичной кристаллизации фазы (α Co, γ Fe) граничит только с областью первичной кристаллизации фазы Tb₂(Fe,Co)₁₇. Положение моновариантной кривой L \rightleftarrows (α Co, γ Fe) + Tb₂(Fe,Co)₁₇ (e1p4) определяли по наблюдению первичной фазы (α Co, γ Fe) в образце № 15 Fe - 50%Co - 5%Tb (рисунок 15 a) и измерению состава эвтектики ((α Co, γ Fe) + Tb₂(Fe,Co)₁₇) методом MPCA в этом сплаве (таблица п.1.4 Приложения 1). Рентгенофазовый анализ подтверждает существование этих фаз, как показано на рисунке 13 a.

Сплав №26 находится в области первичной кристаллизации фазы $TbCo_5$. Из микроструктуры этого сплава видно, что после первичной кристаллизации фазы $TbCo_5$ кристаллизуется фаза Tb_2Co_7 . Наблюдение первичной $TbCo_5$ фазы в образце №26 в отличие от первичной $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ фазы в образцах №23-25 свидетельствует о положении моновариантной кривой $L + Tb_2(Fe,Co)_{17} \rightleftarrows TbCo_5$, которая проходит между составами этих сплавов.

Сплавы №№ 4, 11, 13, 14, 16 расположены в узкой области первичной кристаллизации фазы Tb_2Co_7 (рисунок $14 \, \delta$, θ). На микроструктуре сплава № 11 (рисунок $15 \, \theta$) отчетливо видны первичная фаза Tb_2Co_7 и эвтектика ($TbCo_5 + Tb_2Co_7$), тогда как в сплавах № 4 и № 13 (рисунок $15 \, \theta$) после первичной кристаллизации фазы Tb_2Co_7 образуются две эвтектики $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$ и $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$. При этом сплав №12 является полностью эвтектическим ($Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$) (рисунок $15 \, \theta$). Рентгенограммы этих сплавов подтверждают наличие всех этих фаз (рисунок $13 \, \delta$, θ).

Положение моновариантной кривой U_2U_3 , разделяющей области первичной кристаллизации фаз $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ и $Tb(Fe,Co)_3$ было уточнено на основе данных образцов № 12, 19, 22. В образце №19 первично кристаллизуется фаза $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ фаза, а в образце № 22 первичной фазой является фаза $Tb(Fe,Co)_3$ (рисунок 15∂). Очевидно, что моновариантная кривая (U_2U_3) L + $Tb_2(Fe,Co)_{17} \rightleftarrows Tb(Fe,Co)_3$ проходит между составами этих сплавов и через состав полностью эвтектического ($Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$) сплава №12 (рисунок 15 2).



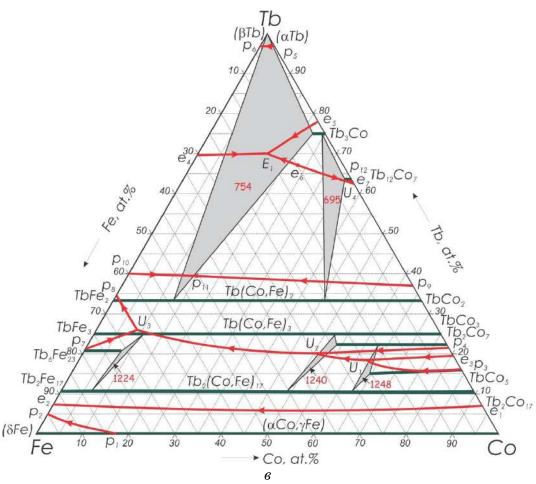
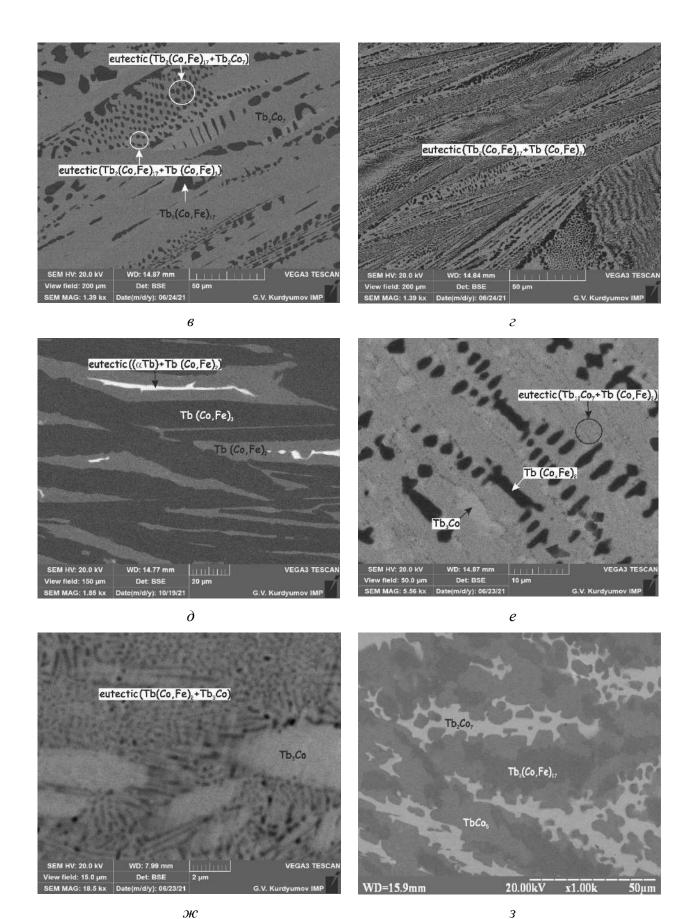
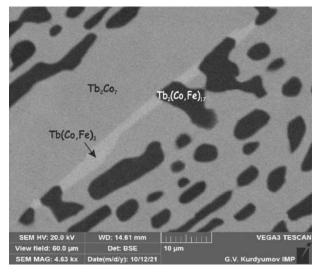


Рисунок 14 — Проекции поверхностей ликвидуса (a), солидуса (δ) и диаграммы плавкости (a) системы Tb-Co-Fe по результатам данного исследования. На рисунке (δ) символами обозначены: \circ — состав сплава, \bullet — двухфазный образец, \bullet — трехфазный образец, Δ — данные MPCA







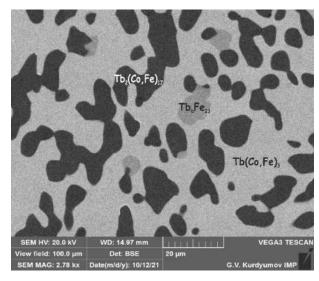


Рисунок 15– Микроструктура сплавов системы Tb-Fe-Co: a – Fe-5% Tb-50% Co (№15), литой, (α Fe,Co) + эвтектика Tb₂(Fe,Co)₁₇ + эвтектика ((α Fe,Co)+Tb₂(Fe,Co)₁₇); δ – Fe-20% Tb-65% Co (№14), литой, Tb₂Co₇ + эвтектика (TbCo₅+Tb₂Co₇); ϵ – Fe-20% Tb-55% Co (№13), литой, Tb₂Co₇ + эвтектика (Tb₂(Fe,Co)₁₇+Tb₂Co₇) + эвтектика (Tb₂(Fe,Co)₁₇+Tb(Fe,Co)₃);

```
\it z – Fe-20% Tb-45%Co (№12), литой, эвтектика (Tb<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>17</sub>+Tb(Fe,Co)<sub>3</sub>); \it ∂ – Fe-28% Tb-7%Co (№22), литой, Tb(Fe,Co)<sub>3</sub>+Tb(Fe,Co)<sub>2</sub> + эвтектика ((\it αTb)+Tb(Fe,Co)<sub>2</sub>); \it e – Fe-60% Tb-35%Co (№7), литой, Tb(Fe,Co)<sub>2</sub>+Tb<sub>3</sub>Co + эвтектика (Tb<sub>12</sub>Co<sub>7</sub>+Tb(Fe,Co)<sub>2</sub>); \it ж – Fe -70% Tb-20%Co (№8), литой, Tb<sub>3</sub>Co + эвтектика (Tb<sub>3</sub>Co+Tb(Fe,Co)<sub>2</sub>); \it 3 – Fe-15% Tb-65%Co (№23), литой, Tb<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>17</sub> + TbCo<sub>5</sub> + Tb<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>; \it u – Fe-20% Tb-55%Co (№13), 1200 °C / 100 ч, Tb<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>17</sub> + Tb<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> + Tb(Fe,Co)<sub>3</sub>; \it κ – Fe-72.5% Tb-7.5%Co (№9), 1200 °C / 100 ч, Tb<sub>2</sub>(Fe,Co)<sub>17</sub> + Tb<sub>6</sub>Fe<sub>23</sub> + Tb(Fe,Co)<sub>3</sub>
```

Примечательно, что ни один из образцов, полученных методом дуговой плавки, т.е. при быстром охлаждении, не содержал фазу Тb₆Fe₂₃. Например, на микроструктуре образца №27, полученного методом дуговой плавки, присутствуют только фазы Тb(Fe,Co)₃ и Tb(Fe,Co)₂. Однако медленное охлаждение со скоростью 5 °C / мин привело к получению микроструктуры, которая ясно показывает первичную фазу Tb₆Fe₂₃, после которой образуются фазы Tb(Fe,Co)₃ и Tb(Fe,Co)₂. Аналогичные проблемы при зарождении этой фазы наблюдали также в работе Dariel и др [34] при исследовании бинарной системы Тb-Fe.

Сплавы №6 и №7 расположены в области первичной кристаллизации фазы Лавеса Tb(Fe,Co)₂. Микроструктура сплава №7 представлена на рисунке 15*e*, на которой отчетливо видны черные первичные дендриты фазы Лавеса Tb(Fe,Co)₂. Кристаллизация этого сплава продолжается образованием фазы Tb₃Co и завершается образованием эвтектики (Tb(Fe,Co)₂ + Tb₁₂Co₇).

Единственным образцом, исследованным в узкой области первичной кристаллизации фазы Тb₃Co, является сплав №8 (рисунок 15 ж). После первичной

кристаллизации фазы Tb_3Co в этом сплаве образуется бинарная эвтектика ($Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$). Данные $P\Phi A$ подтверждают существование этих фаз (рисунок 13 ε). Следует отметить, что моновариантная кривая $L \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$ имеет седловидную точку, соответствующую максимальной температуре на поверхности солидуса $Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$ выше 754 °C.

В углу фазовой диаграммы, богатом Тb, присутствуют области первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (β Tb) и (α Tb). Область первичной кристаллизации фазы (β Tb) очень мала, а область первичной кристаллизации (α Tb)-фазы ограничена составом сплава №17, который является полностью эвтектическим ((β Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂). Кроме того, в сплаве № 28 Fe-68%Tb-15%Co наблюдали очень маленькое количество первичной фазы Лавеса Tb(Fe,Co)₂ и две эвтектики – бинарную ((β Tb) + Tb(Fe,Co)₂) и тройную ((β Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂).

Изотермы на поверхности ликвидуса (Рисунок 14 a) были построены по результатам ДТА (таблица п1.3 Приложения 1) и дополнительно уточнены в результате построения и анализа ряда вертикальных сечений (Рисунок 16), выбранных таким образом, чтобы каждый сплав был представлен не менее чем в двух сечениях. Проекция поверхности солидуса системы Тb-Fe-Co во всей области концентраций, построенная по данным ДТА, РФА, МСА и МРСА литых и отожженных при подсолидусной температуре образцов, показана на рисунке 14 δ . Поверхность солидуса системы характеризуется наличием пяти трехфазных областей $TbCo_5 + Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$, $Tb_2Co_7 + Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$, $Tb_6Fe_{23} + Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$, $(\alpha Tb) + Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$, $Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co + Tb_{12}Co_7$ и соответствующих двухфазных областей. Положение конодных треугольников трехфазных областей определено на основе данных MPCA (таблица п.1.4 Приложения 1). Температуры солидуса трехфазных областей, измеренные методом ДТА (таблица п.1.3 Приложения 1), показаны на проекции поверхности солидуса (рисунок 14 δ).

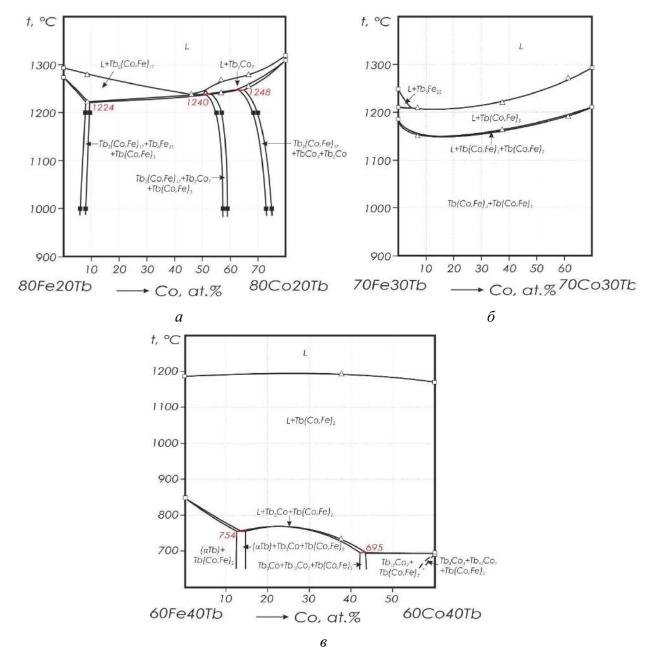


Рисунок 16— Вертикальные (политермические) сечения системы Tb-Fe-Co, построенные по изоконцентратам: a –20 ат.% Tb; δ –30 ат.% Tb; ϵ – 40 ат.% Tb

Результаты исследования образца сплава № 23 методами СЭМ, МРСА и РФА показали присутствие трехфазной области $TbCo_5 + Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$ на поверхности солидуса, которая образуется в результате протекания четырехфазной инвариантной реакции переходного типа $L_{U1} + TbCo_5 \rightleftarrows Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$ при ~1248 °C.

По данным рентгенофазового анализа и микроструктурных исследований состав образца №4 находится в очень узкой трехфазной области $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7 + Tb(Fe,Co)_3$ поверхности солидуса. Точный состав этих трех фаз установлен методом MPCA (таблица п.1.4 Приложения 1). На кривой нагрева образца сплава №4 присутствует тепловой эффект

от инвариантной реакции L_{U2} + Tb_2Co_7 \rightleftarrows $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ + $Tb(Fe,Co)_3$ при 1240 °C (таблица п.1.3 Приложения 1).

В отожженной при 1200 °С (100 ч) структуре образца сплава №9 присутствуют в равновесии три фазы: $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ (черный цвет на микрофотографии), Tb_6Fe_{23} (зерна серого цвета) и $Tb(Fe,Co)_3$ (зерна светло-серого цыета) (рисунок $15 \, \kappa$). По результатам ДТА этого сплава температура солидуса составляет 1224 °С. Таким образом, эта трехфазная область образуется при 1224 °С в результате протекания инвариантной четырехфазной реакции переходного типа $L_{U3} + Tb_2(Fe,Co)_{17} \rightleftharpoons Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$. Следует отметить, что согласно данным Atiq [80] эта трехфазная область $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$ образуется в результате протекания другой инвариантной четырехфазной реакции переходного типа $L + Tb_6Fe_{23} \rightleftharpoons Tb_2(Co, Fe)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$, что не подтверждается результатами настоящей работы, в частности данными ДТА сплавов №19, 12, 22.

Существование трехфазной области (α Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂, а также ее положение, установлено по данным МСА и МРСА сплавов №17 и №28. Кривые ДТА этих образцов, а также образца №8 показывают одинаковую температуру солидуса 754 °C (таблица п.1.3 Приложения 1), следовательно, эти сплавы находятся в одной трехфазной области (α Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂, которая образуется в результате протекания инвариантной четырехфазной реакции эвтектического типа $L_{E1} \rightleftharpoons (\alpha$ Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂. Эвтектический тип этого равновесия подтверждается также наблюдением тройной эвтектики ((α Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂) в микроструктуре некоторых сплавов; в частности микроструктура сплава №17 является полностью эвтектической ((α Tb) + Tb₃Co + Tb(Fe,Co)₂). Состав этой тройной эвтектики установлен методом МРСА (таблица п.1.4 Приложения 1).

Согласно данным СЭМ и МРСА, сплав № 7 является трёхфазным $Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7 + Tb_3Co$ (Рисунок 15 e). На кривой ДТА этого образца присутствует тепловой эффект от инвариантной реакции переходного типа $L_{U4} + Tb_3Co \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7$ при 695 °C. Данная реакция не может быть эвтектической реакцией, так как:

- 1) температура солидуса трехфазной области $Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7 + Tb_3Co$ выше температуры эвтектики $L \rightleftarrows TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ (ДТА анализ бинарного сплава Co-67.5% Tb указывает на то, что температура эвтектической реакции $L \rightleftarrows TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ составляет 694 °C);
- 2) в сплавах №6 и №7 наблюдали двойную эвтектику ($Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7$), что было бы невозможно в случае эвтектического типа инвариантного равновесия $L \rightleftarrows Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7 + Tb_3Co$.

Совмещение проекций поверхностей ликвидуса и солидуса, представлено в виде диаграммы плавкости (рисунок 14 в). Трехфазные области поверхности солидуса являются результатом протекания четырехфазных инвариантных реакций, одной эвтектического типа и четырех переходного типа:

 $L_{U1} + TbCo_5 \rightleftarrows Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$

 $L_{U2} + Tb_2Co_7 \rightleftarrows Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$,

 $L_{U3} + Tb_2(Fe,Co)_{17} \rightleftarrows Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$

 $L_{U4} + Tb_3Co \rightleftarrows Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7$

 $L_{E1} \rightleftarrows (\alpha Tb) + Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$

при температурах 1248, 1240, 1224, 695 и 754 °C соответственно. Моновариантные кривые $L + Tb(Fe,Co)_3 \rightleftarrows Tb(Fe,Co)_2$ и $L \rightleftarrows Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$ имеют седловидные точки, соответствующие минимуму и максимуму температуры на поверхности солидуса $Tb(Fe,Co)_3 + Tb(Fe,Co)_2$ и $Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$ при температурах ~1150 и >754 °C соответственно. Все инвариантные равновесия сведены в таблице 7. На основании полученных экспериментальных данных построена схема реакций при кристаллизации (Рисунок 17).

Таблица 7 – Инвариантные равновесия в системе Tb-Fe-Co

Тип	Инвариантное равновесие	Темпера тура, °С	Состав жидкой фазы, ат.%			
			Fe	Co	Tb	
U_1	$L_{U1} + TbCo_5 \rightleftarrows Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$	1248	19.5	62.0	18.5	
U_2	$L_{U2} + Tb_2Co_7 \rightleftharpoons Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb(Fe,Co)_3$	1240	30	50	20	
U_3	$L_{U3} + Tb_2(Fe,Co)_{17} \rightleftharpoons Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$	1224	65	9	26	
U ₄	$L_{U4} + Tb_3Co \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7$	695	1.5	35.5	63.0	
E_1	$L_{E1} \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$	>754	15	15	70	
p ₁₁	$L_{p11} + Tb(Fe,Co)_3 \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2$	~1150	45.5	15.0	39.5	
e ₆	$l_{e6} \rightleftharpoons Tb_3Co + TbFe,Co)_2$	>754	10	23	67	

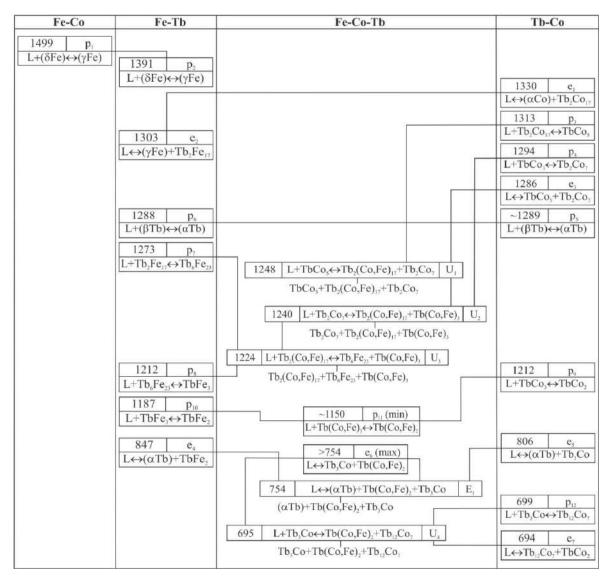


Рисунок 17 — Схема реакций при кристаллизации сплавов Tb-Fe-Co 3.1.2.2. Изотермические сечения системы Tb-Fe-Co

Для исследования фазовых равновесий в системе Tb-Fe-Co при 1200 и 1000 °C все образцы отжигали при 1200 °C в течение 100 ч в трубчатой печи в атмосфере аргона. Термообработку проводили в атмосфере аргона (99.998%). После отжига образцы закаливали в масло. Половину образцов, отожженных при 1200 °C, помещали в кварцевую ампулу, которая вакуумировалась, а затем заполнялась аргоном и запаивалась. Для предотвращения окисления в кварцевую трубки помещали титановую стружку. Образцы в кварцевой ампуле отжигали при 1000 °C в течение 1 месяца в печи сопротивления. По окончанию отжига образцы закаливались в масло.

Отожженные при 1200 и 1000 °C сплавы системы Тb-Fe-Co исследовали методами СЭМ, РСМА и РФА. Результаты фазового анализа всех образцов, отожженных при температурах 1200 и 1000 °C, сведены в таблицу п.1.4 Приложения 1. Микроструктуры некоторых отожженных образцов представлены на рисунке 15.

По результатам исследований построены два изотермических сечения системы Ть-Со-Fe при 1200 и 1000 °C во всем диапазоне составов (см. рисунок 18).

В области концентраций до 25 ат. % Ть изотермическое сечение при 1200 °С по своему характеру аналогично поверхности солидуса. Различия заключаются в снижении растворимости железа в фазах Ть-Со и, как следствие, в смещении углов трехфазных областей. В богатой Ть области при 1200 °С имеется широкая область жидкой фазы и трехфазное поле с ее участием L + ТьСо₂ + Ть(Fe,Co)₃.

В двойной системе Tb-Fe фаза TbFe₂ претерпевает инконгруэнтное плавление при температуре 1187 °C , поэтому в отличие от поверхности солидуса, на изотермическом сечении при 1200 °C существует ограниченная растворимость железа в фазе Tb(Fe,Co)₂ , составляющая 4 ат. %.

Фаза Tb₂(Fe,Co)₁₇ при 1200 °C сосуществует с практически всеми фазами граничных бинарных систем и таким образом определяет характер фазовых равновесий.

Как было показано ранее, состав сплава №13 при 1200 °С попадает в трехфазную область $Tb(Fe,Co)_3 + Tb_2Co_7 + Tb_2(Fe,Co)_{17}$, что подтверждается данными микроструктруного анализа (Рисунок 15 u) и РФА. Составы фаз приведены в таблице п.1.4 Приложения 1.

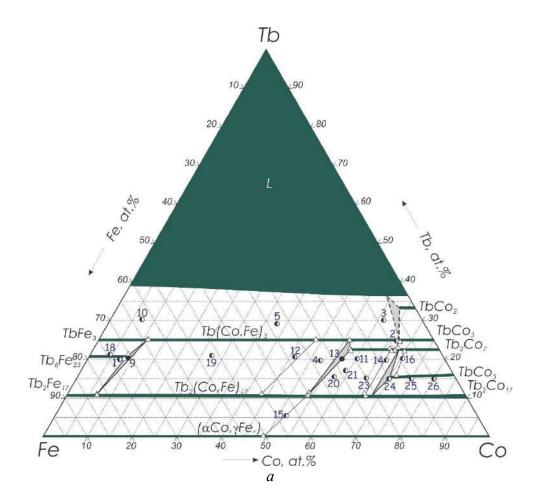
Двухфазные равновесия $TbCo_5 + Tb_2Co_7$ и $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$, наблюдаемые на микроструктурах образцов № 16 и № 14, отожженных при 1200 °C / 100 ч, позволяют предположить наличие очень узкой трехфазной области $Tb_2(Fe,Co)_{17} + TbCo_5 + Tb_2Co_7$, которая существует в диапазоне между составами указанных сплавов.

Согласно данным СЭМ, МРСА и РФА, состав сплава №9 при обоих температурах 1200 °C и 1000 °C находится в трехфазной области $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$ (таблицы п.1.3 и п.1.4 Приложения 1). В микроструктуре сплава хорошо различаются все три фазы $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, Tb_6Fe_{23} и $Tb(Fe,Co)_3$ (Рисунок 15 κ).

Таким образом, в результате проведенных исследований при 1200 °C показано существование четырех узких трехфазных областей $Tb_2(Fe,Co)_{17} + TbCo_5 + Tb_2Co_7$, $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7 + Tb(Fe,Co)_3$, $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$, $L + TbCo_2 + Tb(Fe,Co)_3$, ограниченных соответствующими широкими двухфазными областями.

Изотермическое сечение системы Tb-Co-Fe при 1000 °C (Рисунок 18 δ) также характеризуется наличием узких трехфазных и широких двухфазных областей. Характер фазовых равновесий при 1000 °C в области концентраций до 33.3 ат.% Тb аналогичен характеру поверхности солидуса и изотермическому сечению при 1200 °C и характеризуется сосуществованием фазы $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ со всеми фазами граничных бинарных систем, образуя три трехфазные области $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ + $TbCo_5$ + Tb_2Co_7 ,

 $Tb_2(Fe,Co)_{17}+Tb_2Co_7+Tb(Fe,Co)_3$, $Tb_2(Fe,Co)_{17}+Tb_6Fe_{23}+Tb(Fe,Co)_3$ и соответствующие двухфазные области. В богатой Tb области системы при $1000\,^{\circ}C$ имеется широкая область жидкой фазы.



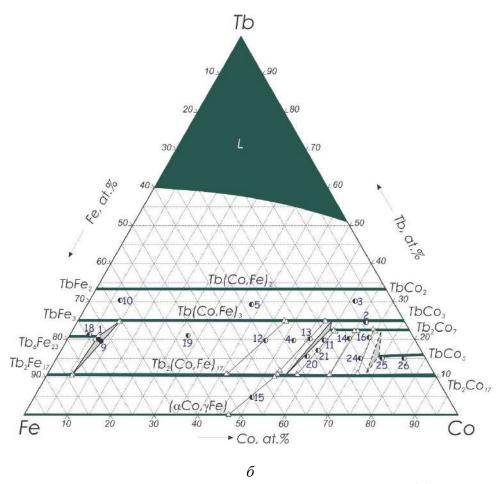


Рисунок 18 — Изотермические сечения системы Тb-Co-Fe при 1200 (a) и 1000 °C (δ). На рисунке (δ) символами обозначены Φ — двухфазный образец; Φ — трехфазный образец; Δ — данные MPCA

3.2. Фазовые равновесия в системах Sm-Co, Sm-Fe и Sm-Fe-Co

3.2.1 Результаты исследования системы Sm-Co

Результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в системах Sm-Co, Sm-Fe и Sm-Fe-Co опубликованы в работе автора диссертации [88].

В целях разрешения противоречий, существующих в литературе по фазовым равновесиям в системе Sm-Co и перечисленных в главе 1.2, в настоящей работе эта система была изучена во всей области концентраций компонентов. Всего было приготовлено 19 литых сплавов различных составов. Исследование проводилось методами ДТА, РФА, СЭМ и МРСА. Данные ДТА анализа приведены в таблице п.2.1 Приложения 2. Фазовый состав исследуемых сплавов и состав фаз по результатам МРСА представлены в таблице п.2.2 Приложения 2.

На кривой нагрева ДТА литого сплава, содержащего 9 ат.% Sm отчетливо виден термический эффект при 1316 °C (рисунок п.2.1 *а* Приложения 2), который соответствует

эвтектической реакции L \rightleftarrows (α Co) + Sm₂Co₁₇. Эта температура хорошо согласуется с экспериментальными данными Cataldo и др. [56], но несколько ниже, чем предложено в работах [51,55]. По данным СЭМ, структура этого сплава (Рисунок 19 a) является полностью эвтектической ((α Co) + Sm₂Co₁₇). Состав эвтектики по данным MPCA составляет 9 ат.% Sm (табл. п.2.1 Приложения 2), что хорошо согласуется с результатами работ [51,55,56].

На кривой нагрева ДТА литого сплава с 11.5 ат.% Sm присутствует термический эффект при 1315 °C, соответствующий температуре перитектической реакции с образованием фазы SmCo₅, а небольшой эффект при 880 °C, вероятно, соответствует температуре распада фазы SmCo₅ на Sm₂Co₁₇ и Sm₅Co₁₉.

Согласно данным ДТА сплав с 20.5 ат.% Sm (рисунок п.2.1 δ Приложения 2) претерпевает два перитектических превращения при 1232 и 1220 °C с образованием фаз Sm₅Co₁₉ и Sm₂Co₇, соответственно. Полученные температуры превращений ниже, чем предложено в работах [51,55]. Однако следует отметить, что в работе Buschow [51] фаза Sm₅Co₁₉ не была обнаружена. Путь кристаллизации литого образца, а также образцов с содержанием 22.5 и 20.7 ат.% Sm следующий: после первичной кристаллизации фазы SmCo₅ образуются фазы Sm₅Co₁₉, Sm₂Co₇, SmCo₃ и SmCo₂ по перитектическим реакциям (Рисунок 20 δ).

Три тепловых эффекта наблюдаются на кривой ДТА литого сплава с 25 ат.% Sm (рисунок п.2.1 ϵ Приложения 2). Термические эффекты при 1220 и 1190 °C соответствуют перитектическим реакциям образования фаз Sm₂Co₇ и SmCo₃, соответственно. Тепловой эффект при 1070 °C соответствует перитектической реакции L + SmCo₃ \rightleftarrows SmCo₂, что хорошо согласуется с результатами работ [51,55]. В микроструктуре этого сплава (Рисунок 19 ϵ) присутствует небольшое количество первичной фазы Sm₂Co₇, а также образующихся по последующим перитектическим реакциям фаз SmCo₃ и SmCo₂.

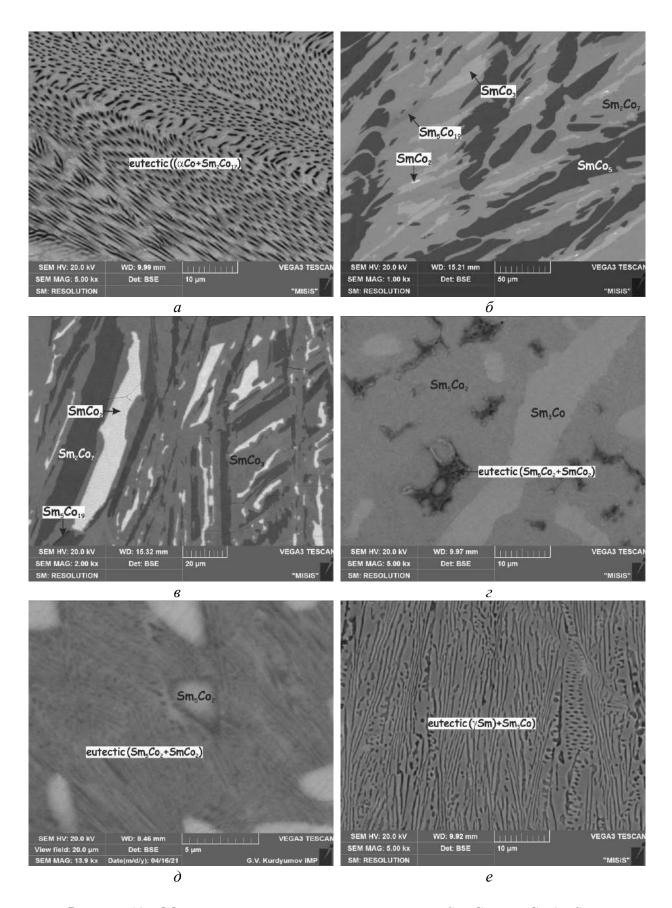


Рисунок 19 — Микроструктура литых сплавов системы Sm-Co: a — Co-9% Sm, увеличение $\times 5000$, эвтектика ((α Co) + Sm₂Co₁₇); δ — Co-20.5% Sm, увеличение $\times 1000$, SmCo₅ + Sm₅Co₁₉ + Sm₂Co₇ + SmCo₃ + SmCo₂; ϵ — Co-25% Sm, увеличение $\times 2000$, Sm₅Co₁₉ + Sm₂Co₇ + SmCo₃ + SmCo₂; ϵ — Co-70% Sm, увеличение $\times 5000$, Sm₃Co + Sm₅Co₂ +

эвтектика (SmsCo₂ + SmCo₂); ∂ – Co-65%Sm, увеличение ×13900, SmsCo₂ + эвтектика (SmsCo₂ + SmCo₂); e – Co-80%Sm, увеличение ×5000, эвтектика ((γ Sm) + Sm3Co)

Как было отмечено в литературном обзоре, существуют разногласия в литературных данных по температуре эвтектической реакции L

Sm₅Co₂ + SmCo₂. Согласно экспериментальным данным Buschow и van der Goot [51], температура этой реакции составляет 575 °C, тогда как Yuan и др. [58] и Ge [55] рекомендуют более высокую температуру (590 °C). Для уточнения температуры эвтектики были приготовлены сплавы с содержанием 65 и 70 ат.% Sm.

В сплаве с 65 ат.% Sm (Рисунок 19 ∂) в структуре присутствуют первичные кристаллы фазы Sm₅Co₂ и дисперсная эвтектика (Sm₅Co₂ + SmCo₂). Микроструктура сплава с 70 ат.% Sm (Рисунок 19 ε) состоит из первично образованной фазы Sm₃Co, позже образованной фазы Sm₅Co₂ и эвтектики (Sm₅Co₂ + SmCo₂). Температура этой эвтектики по данным ДТА составляет 587 °C (рисунок п.2.1 ε Приложения 2 и таблица п.2.2 Приложения 2), а состав эвтектики по данным МРСА составляет 63 ат.% Sm (таблица п.2.1 Приложения 2), что хорошо согласуется с результатами [58].

Измеренная в данной работе температура образования фазы Sm_5Co_2 составляет 608 °C (рисунок п.2.1 ε приложения 2), что также хорошо согласуется с данными [51,55,58].

Для устранения противоречий по температуре эвтектической реакции L \rightleftarrows (γ Sm) + Sm₃Co нами был приготовлен образец сплава Co и Sm c содержанием последнего 80 ат.%. Микроструктура этого сплава является полностью эвтектической ((γ Sm) + Sm₃Co). Состав этой эвтектики установлен методом MPCA и составляет 80.2 ат.% Sm (Рисунок 19 e). На кривой ДТА этого сплава (рисунок п 2.1 ∂ приложения 2), снятой со скоростью нагрева 1 °C / мин, видны три тепловых эффекта при 687, 679 и 615 °C. Первый эффект соответствует температуре эвтектики ((γ Sm) + Sm₃Co), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [58], но заметно выше, чем предложено в [51,55]. Два других эффекта, 679 и 615 °C, вероятно, соответствуют реакциям (γ Sm) \rightleftarrows (β Sm) + Sm₃Co и (β Sm) \rightleftarrows (α Sm) + Sm₃Co, соответственно.

Уточненная диаграмма состояния системы Sm-Co показана на рисунке 20. Подтверждено существование восьми соединений Sm_2Co_{17} , $SmCo_5$, Sm_5Co_{19} , Sm_2Co_7 , $SmCo_3$, $SmCo_2$, Sm_5Co_2 и Sm_3Co , а также трех эвтектических реакций $L \rightleftarrows (\alpha Co) + Sm_2Co_{17}$ при 1316 ± 1 °C и 9 ат.% Sm, $L \rightleftarrows Sm_5Co_2 + SmCo_2$ при 587 ± 1 °C и 63 ат.% Sm и $L \rightleftarrows (Sm) + Sm_3Co$ при 689 ± 1 ° C и 80.2 ат.% Sm. Растворимость Sm в Co не превышает 0.1 ат.%. Растворимость Co в Sm отсутствует.

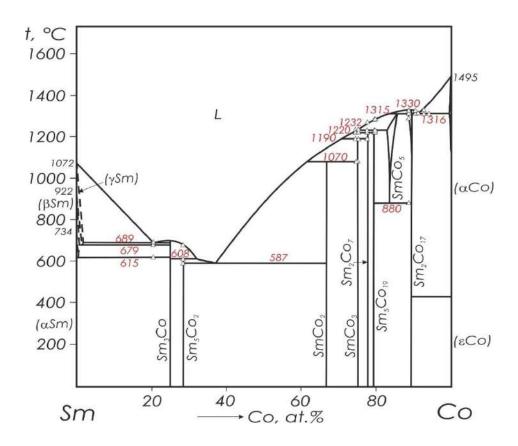


Рисунок 20 – Диаграмма состояния системы Sm-Co (по данным настоящей работы)

3.2.2. Результаты исследования системы Sm-Fe

Как отмечалось в обзоре литературы, единственное экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе Sm-Fe было проведено в работе Buschow [28], где представлена предварительная фазовая диаграмма этой системы. В то же время Sm-богатая часть этой системы не изучена. Поэтому в данной работе исследования с использованием ДТА, СЭМ и МРСА были проведены именно в богатой Sm части системы Sm-Fe.

Согласно данным ДТА, сплав с содержанием 80 ат.% Sm претерпевает при нагреве два фазовых превращения. Эффект ДТА при 726 °C соответствует эвтектической реакции $L \rightleftarrows (\alpha Sm) + SmFe_2$. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [28], в которой температура эвтектики определена как 720 °C. Эффект при 737 °C соответствует перитектической реакции $L + (\beta Sm) \rightleftarrows (\alpha Sm)$. На рисунке 21 представлена микроструктура этого сплава, в которой присутствует первичная (βSm)-фаза и эвтектика ((αSm) + $SmFe_2$). При этом микроструктура сплава с 75 ат.% Sm является полностью эвтектической ((αSm) + $SmFe_2$). Методом MPCA подтверждена, что эвтектическая точка соответствует 75 ат.% Sm (Рисунок 22).

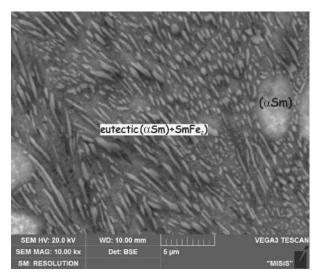


Рисунок 21– Микроструктура литого сплава системы Fe-Sm c 80 aт.% Sm

Температура инвариантного метатектического равновесия (γ Sm) \rightleftarrows (β Sm) + L, по результатам ДТА сплава с 95 ат.% Sm, составляет 922 °C. Следует отметить, что по данным MPCA растворимость Fe в Sm не превышает 0.4 ат.%.

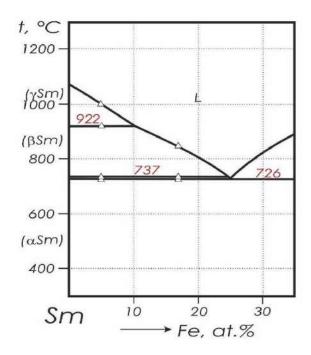


Рисунок 22— Уточненная частичная фазовая диаграмма системы Sm-Fe (фрагмент области, богатой Sm)

3.2.3. Результаты исследования системы Sm-Fe-Co

Фазовые равновесия в системе Sm-Fe-Co изучены в данной работе при исследовании 49 трехкомпонентных сплавов в литом состоянии и отожженном при субсолидусных температурах с помощью ДТА, РФА, СЭМ и МРСА. Изменение фазового состава исследуемых сплавов в процессе кристаллизации и состав фаз по результатам МРСА

представлены в таблицах п. 2.4 и п.2.5 Приложения 2, соответственно. Температуры отжига ($T_{\text{отж}} = T_{\text{sol}}$ - 5... 20 °C) были выбраны на основе температур солидуса сплавов, определенных по кривым ДТА литых сплавов.

Тройных соединений в системе Sm-Fe-Co не обнаружено. Однако области гомогенности некоторых фаз из двойных систем глубоко уходят по концентрации в тройную систему, образуя широкие ряды твердых растворов со значительными изменениями параметров кристаллических решеток.

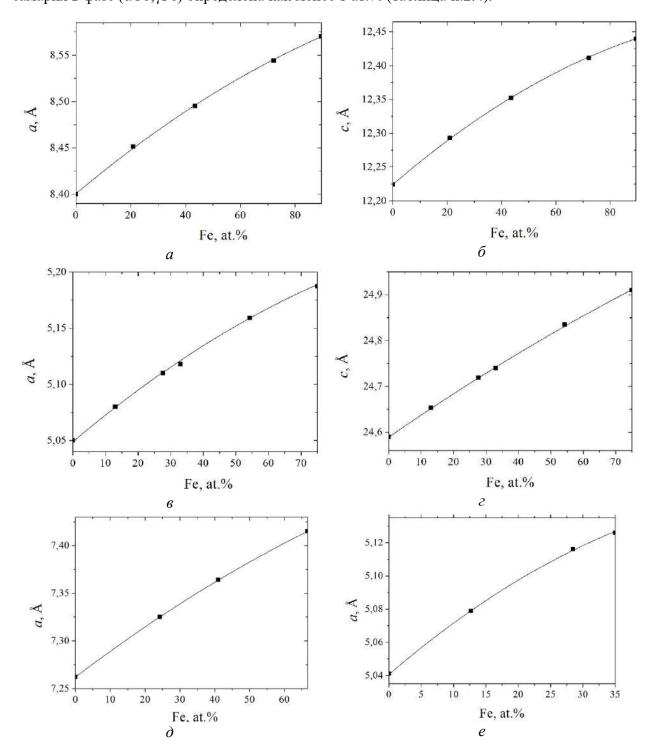
Соединения Sm_2Fe_{17} и Sm_2Co_{17} (структурный тип $Zn_{17}Th_2$, hR57-R-3m) образуют непрерывный твердого раствора $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ при температуре солидуса. Область гомогенности фазы $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ расположена вдоль изоконцентраты 11 ат.% Sm вследствие взаимного замещения атомов Co / Fe и имеет почти линейную форму (таблица п.2.4 Приложения 2). Параметры решетки фазы $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ постепенно увеличиваются с увеличением содержания Fe (Рисунок 23~a, δ) и демонстрируют небольшие положительные отклонения от закона Berapga.

Изоструктурные соединения SmFe₃ и SmCo₃ (структурный тип PuNi₃, *hR*36-*R*-3*m*) и изоструктурные фазы Лавеса SmFe₂ и SmCo₂ (структурный тип MgCu₂, *cF*24-*Fd*-3*m*) образуют непрерывные ряды твердых растворов Sm(Fe,Co)₃ и Sm(Fe,Co)₂ при температурах близких к температуре солидуса. Область гомогенности Sm(Fe,Co)₃ расположена вдоль изоконцентраты 25 ат.% Sm, в то время как область гомогенности фазы Лавеса Sm(Fe,Co)₂ расположена вдоль изоконцентраты 33.3 ат.% Sm вследствие взаимного замещения атомов Co / Fe (таблица п.2.4 Приложения 2). Параметры решетки фаз Sm(Fe,Co)₃ и Sm(Fe,Co)₂ постепенно увеличиваются с увеличением содержания Fe (Рисунок 23 *в*-д) и также демонстрируют небольшие положительные отклонения от закона Вегарда.

Среди бинарных соединений фазы $SmCo_5$ и Sm_2Co_7 имеют самые большие области гомогенности при температуре солидуса; по данным MPCA в них растворяется 20 и 35 ат.% Fe, соответственно. Параметры решетки фаз $SmCo_5$ и Sm_2Co_7 постепенно увеличиваются с увеличением содержания Fe (Рисунок 23 e, ∞). Следует отметить, что по данным PФA в большинстве сплавов присутствует гексагональная модификация фазы Sm_2Co_7 со структурой типа Ce_2Ni_7 . Однако в некоторых сплавах, например в литом сплаве № 12, наблюдалась ромбоэдрическая модификация со структурой типа Sm_2Co_7 (таблица п.2.5 Приложения 2, Рисунок 24 a).

Остальные фазы системы Sm-Fe-Co имеют существенно меньшие области гомогенности. Максимальная растворимость Fe в фазе Sm₅Co₁₉ по данным MPCA сплава № 20, отожженного при подсолидусной температуре (1190 °C в течение 6 часов), не превышает 5 ат.% (таблица п.2.4 Приложения 2). Максимальная растворимость Fe в фазе

 Sm_5Co_2 и Sm_3Co составляет 1 и 4 ат.%, соответственно. Максимальная растворимость самария в фазе ($\alpha Co, \gamma Fe$) определена как менее 1 ат.% (таблица п.2.4).



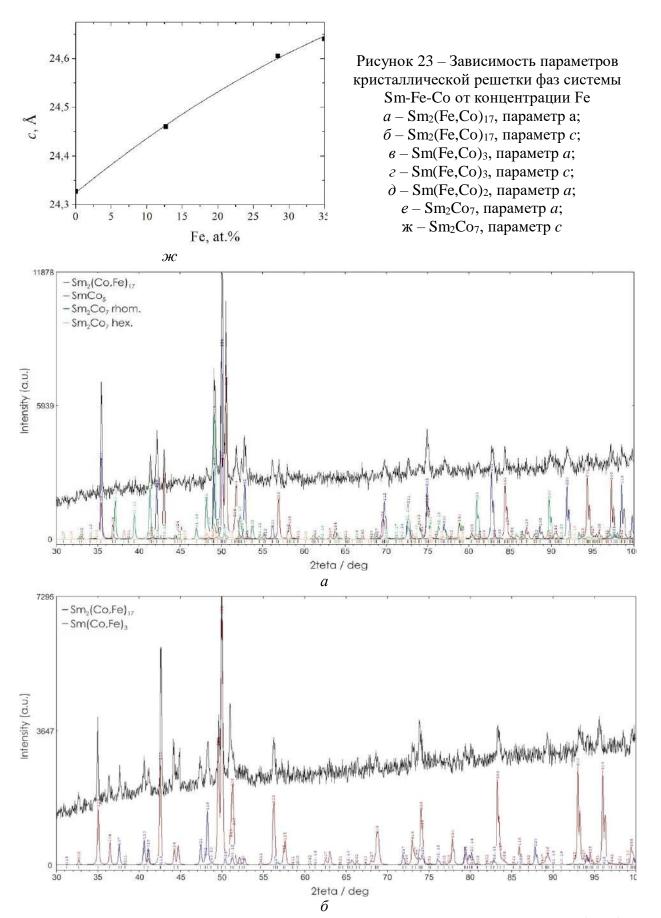
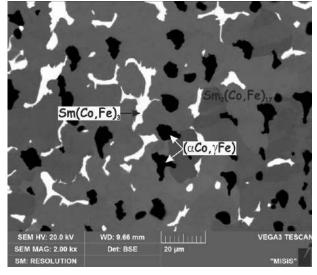


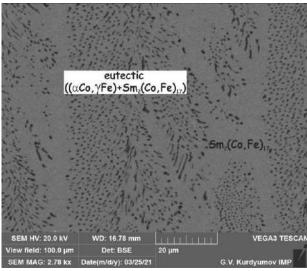
Рисунок 24 — Рентгенограммы сплавов системы Sm-Fe-Co: a — Fe-65% Co-15% Sm (№12), 1130 °C / 6 ч, Sm2(Fe,Co)17 + SmCo5 + Sm2Co7; δ — Fe-15% Co-15% Sm (№5), литой, Sm2(Fe,Co)17 + Sm(Fe,Co)3

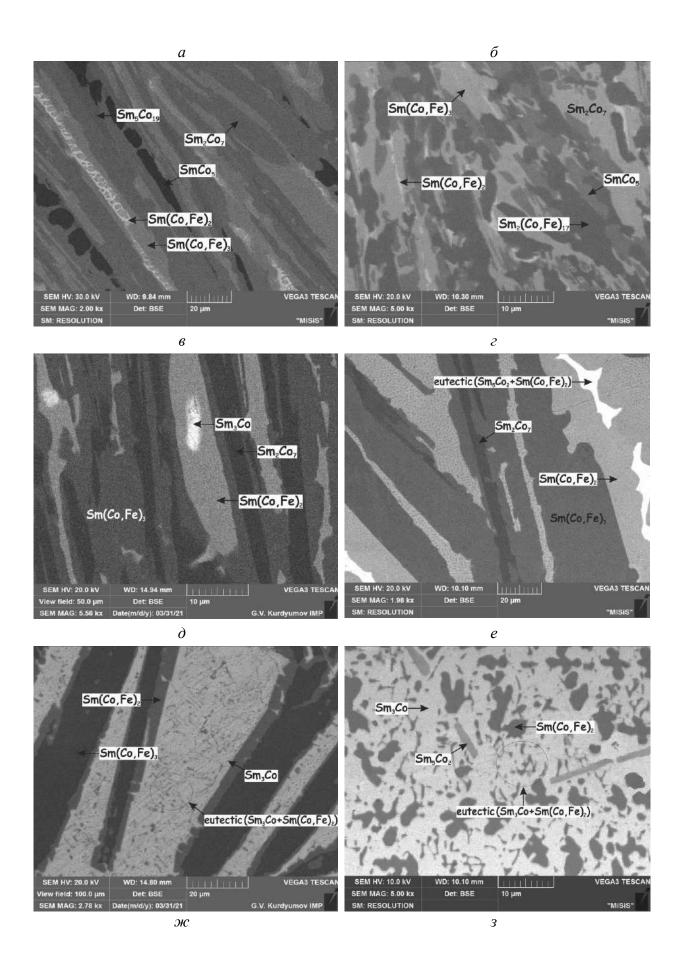
На основании результатов исследования кристаллизации образцов сплавов различных составов была построена проекция поверхности ликвидуса системы Sm-Fe-Co во всей области концентраций (Рисунок 26). Поверхность ликвидуса характеризуется наличием 13-и областей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (α Co, γ Fe), (δ Fe), (γ Sm), (β Sm), (α Sm) и двойных фаз Sm₂(Fe,Co)₁₇, Sm(Fe,Co)₃, Sm(Fe,Co)₂, SmCo₅, Sm₅Co₁₉, Sm₂Co₇, Sm₅Co₂ и Sm₃Co, разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующих в семи четырехфазных инвариантных равновесиях. Одно четырехфазное инвариантное равновесие относится к эвтектическому типу, остальные – к переходному.

Результаты микроструктурного анализа показали, что в образцах сплавов №№ 1, 2, 4 (Рисунок 25 a) первично кристаллизуется фаза (α Co, γ Fe), в то время как в образцах сплавов № 3 и № 5 (Рисунок 25 δ) — фаза Sm₂(Fe,Co)₁₇. На основании этих данных, а также результатов измерения среднего состава эвтектики ((α Co, γ Fe) + Sm₂(Fe,Co)₁₇) методом МРСА в сплаве №3 (таблица п.2.4 Приложения 2), было определено положение моновариантной кривой e1316p1284 (Рисунок 26), соответствующей совместной кристаллизации фаз (α Co, γ Fe) и Sm₂(Fe,Co)₁₇. Следует отметить, что характер равновесия L + (α Co, γ Fe) + Sm₂(Fe,Co)₁₇ изменяется с эвтектического L \rightleftarrows (α Co, γ Fe) + Sm₂(Fe,Co)₁₇ в двойной системе Sm-Co системе на перитектический L + (α Co, γ Fe) \rightleftarrows Sm₂(Fe,Co)₁₇ в двойной системе Sm-Fe. Моновариантная кривая (e1316p1284) пересекает область гомогенности фазы Sm₂(Fe,Co)₁₇.

В образцах сплавов №№ 15, 19-21, 24, 25 первично кристаллизуется фаза SmCo₅ (Рисунок 25 e). Положение моновариантной кривой (p1315U2), соответствующей реакции L + Sm₂(Fe,Co)₁₇ \rightleftarrows SmCo₅, очевидно из наблюдения первичной фазы Sm₂(Fe,Co)₁₇ в структуре образцов №№ 11-14, 16-18, 22, 23 (Рисунок 25 e) в отличие от первичной фазы SmCo₅ в образцах №15 и №24.







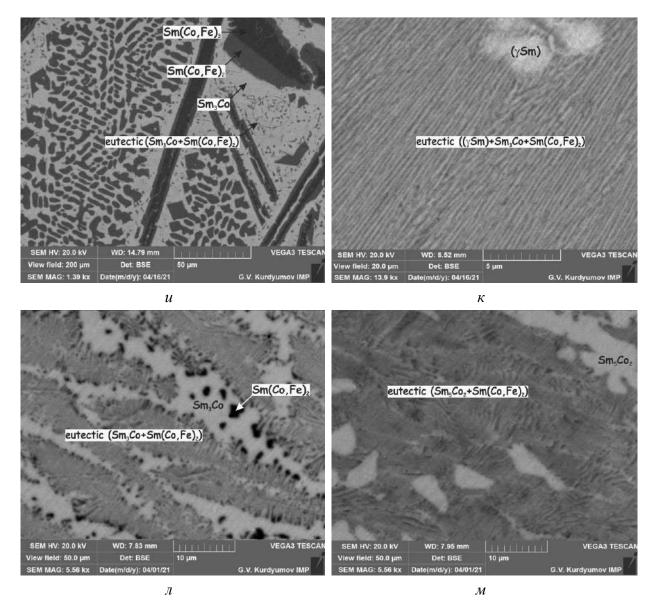


Рисунок 25 — Микроструктура литых сплавов системы Sm-Fe-Co: a — Fe-35%Co-10%Sm (№1), увеличение x2000, (α Co, γ Fe) + Sm₂(Fe,Co)₁₇ + Sm(Fe,Co)₃; δ —Fe-55%Co-10%Sm (№3), увеличение ×2780, Sm₂(Fe,Co)₁₇ + эвтектика ((α Co, γ Fe) + Sm₂(Fe,Co)₁₇); ϵ — Fe-70%Co-25%Sm (№25) увеличение x2000, SmCo₅ + Sm₅Co₁₉ + Sm₂Co₇ + Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂; ϵ — Fe-63%Co-17%Sm (№13), увеличение x5000, Sm₂(Fe,Co)₁₇ + SmCo₅ + Sm₂Co₇ + Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂; δ — Fe-55%Co-25%Sm (№29) увеличение x5560, Sm₂Co₇ + Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co; ϵ — Fe-65%Co-30%Sm (№31) увеличение x1980, Sm₂Co₇ + Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂ + эвтектика (Sm(Fe,Co)₂ + Sm₅Co₂); κ — Fe-15%Co-40%Sm (№34) увеличение ×2780, Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂ + эвтектика (Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co); ϵ — Fe-35%Co-60.5%Sm (№40), увеличение ×5000, Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co + Sm₅Co₂; ϵ — Fe-25%Co-50%Sm (№36), увеличение ×1390, Sm(Fe,Co)₃ + Sm(Fe,Co)₂ + эвтектика (Sm₃Co+Sm(Fe,Co)₂); ϵ — Fe-10%Co-76%Sm (№47), увеличение ×13900, (ϵ Sm) + эвтектика (Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co + (ϵ Sm)); ϵ — Fe-30%Co-65%Sm (№42) увеличение ×5560, Sm₃Co + эвтектика (Sm₃Co + Sm₃Fe,Co)₂ + Sm₅Co₂).

Несмотря на то, что ни один состав исследованных сплавов не попал в область первичной кристаллизации фазы Sm₅Co₁₉, ее положение не может существенно отличаться от показанного на рисунке 26, поскольку в сплаве № 25 (Рисунок 25 в) фаза SmCo₅ является

первичной, таким образом моновариантные кривые L + SmCo₅ \rightleftarrows Sm₅Co₁₉ ($p_{1232}U_1$) и L + Sm₅Co₁₉ \rightleftarrows Sm₂Co₇ ($p_{1220}U_1$) существенно не могут уходить глубоко в тройную систему. Пересечение этих моновариантных кривых определяет состав жидкости U_1 , которая содержит не более 6 ат.% Fe. Стоит отметить, что среди литых сплавов фаза Sm₅Co₁₉ наблюдалась только в сплавах №№ 20, 21, 25. Микроструктура сплава № 25 представлена на рисунке 25 ϵ . Путь кристаллизации в этом сплаве довольно сложен: после первичной кристаллизации фазы SmCo₅ последовательно кристаллизуются фазы Sm₅Co₁₉, Sm₂Co₇, SmCo₃ и SmCo₂ по перитектическим реакциям. Между тем, наблюдение первичной фазы SmCo₅ в сплаве №25 (рисунок 25 ϵ), в отличие от первичной фазы Sm₂Co₇ в сплаве №29 (рисунок 25 ϵ), позволило построить моновариантную кривую L + SmCo₅ \rightleftarrows Sm₂Co₇ (U_1U_2) между составами этих сплавов.

Составы сплавов №№ 27, 29-31 расположены в области первичной кристаллизации фазы Sm_2Co_7 (рисунок 25 θ , e). Граница этой области первичной кристаллизации ограничена составами сплавов №27 и №31 (рисунок 25 e), на микроструктуре которых видно лишь небольшое количество первичных кристаллов фазы Sm_2Co_7 . Наблюдение первичной Sm_2Co_7 фазы в образцах сплавов №27 и №31 (рисунке 25 e), в отличие от первичной $Sm(Fe,Co)_3$ фазы в образце №28. однозначно указывает на то, что моновариантная кривая $L + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_3$ (p_7U_3) проходит между составами этих сплавов.

Области первичной кристаллизации фаз $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ и $Sm(Fe,Co)_3$ разделены моновариантной кривой $L + Sm_2(Fe,Co)_{17} \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_3$ (U_3p_{1014}), положение которой определено по данным СЭМ и MPCA сплавов №№ 26, 32-35. Согласно СЭМ и MPCA, фаза $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ первой кристаллизуется в сплавах №26 и №32, а фаза $Sm(Fe,Co)_3$ – в сплавах №33-35 (рисунок 25 \mathscr{H}). Небольшое количество первичных кристаллов фазы $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ в сплавах №26 и №32 указывает на то, что моновариантная кривая $L + Sm_2(Fe,Co)_{17} \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_3$ (U_3p_{1014}) расположена близко к составам этим сплавам.

Составы сплавов №37-41 расположены в области первичной кристаллизации фазы Лавеса $Sm(Fe,Co)_2$ (рисунок 25 з). Наблюдение первичной фазы Лавеса $Sm(Fe,Co)_2$ в образцах №№ 37-39, в отличие от первичной фазы $Sm(Fe,Co)_3$ в образце № 36 (рисунок 25 u), свидетельствует о положении моновариантной кривой $L + Sm(Fe,Co)_3 \rightleftarrows Sm(Co,Fe)_2$, проходящей между составами этих сплавов.

В богатом Sm углу системы Sm-Co-Fe и вдоль стороны Sm-Fe присутствуют поля первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (γ Sm), (β Sm) и (α Sm). Области первичной кристаллизации фаз (β Sm) и (α Sm) очень маленькие и показаны ориентировочно. Область первичной кристаллизации (γ Sm) построена на основании

наблюдения первичной фазы (γ Sm) в сплавах № 47 (рисунок 25 κ) и № 49, в отличие от первичной фазы Sm₃Co в сплаве № 48. Область Sm₃Co ограничена составом сплава № 46, который является полностью эвтектическим ((γ Sm) + Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂). Кроме того, в сплаве № 42 (рисунок 25 π) наблюдается очень небольшое количество первичной фазы Sm₃Co и эвтектика (Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂).

Только состав сплава № 43 находится в небольшой области первичной кристаллизации фазы Sm₅Co₂. Микроструктура этого сплава представлена на рисунок 25 м, из которого видно, что после первичной кристаллизации фазы Sm₅Co₂ образуется бинарная эвтектика (Sm(Fe,Co)₂ + Sm₅Co₂).

Изотермы на поверхности ликвидуса (Рисунок 26) построены на основе данных ДТА (таблица п.2.3 Приложения 2) и дополнительно уточнены путем построения вертикальных пересекающихся разрезов, так чтобы каждый сплав принадлежал, по меньшей мере, двум из них.

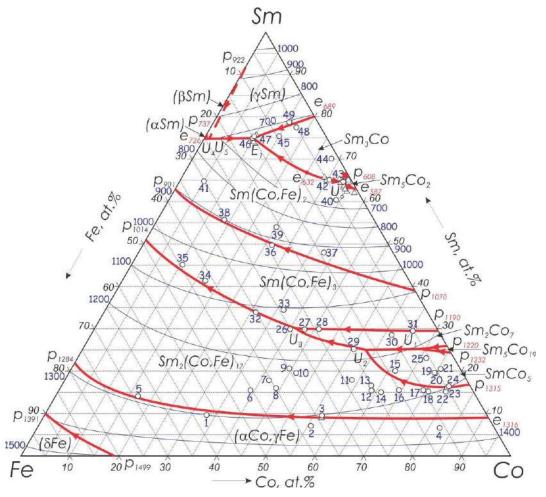


Рисунок 26 – Проекция поверхности ликвидус; символом ○ обозначены составы сплавов

В соответствии с данными MCA и MPCA (таблица п.2.4 Приложения 2) большинство бинарных фаз, за исключением Sm_5Co_{19} , Sm_3Co и Sm_5Co_2 , демонстрирует высокую растворимость третьего компонента. Положение конодных треугольников

трехфазных областей определено на основе данных MPCA образцов (таблица п.2.4 Приложения 2), закаленных с температуры, близкой к температуре солидуса. Температуры солидуса трехфазных областей в настоящей работе определены по результатам ДТА (таблица п.2.3 Приложения 2).

Состав сплава образца №20 находится в очень узкой трехфазной области $Sm_5Co_{19} + SmCo_5 + Sm_2Co_7$ поверхности солидуса. В микроструктуре этого сплава можно выделить три фазы (Рисунок 27 a). При этом в структуре сплава №19, отожженном при подсолидусной температуре (1190 °C в течение 6 часов), фаза Sm_5Co_{19} уже отсутствует. На кривой нагрева сплава №20 присутствует тепловой эффект при 1205 °C (таблица п.2.3 Приложения 2), соответствующий протеканию реакции переходного типа $L_{U1} + Sm_5Co_{19} \rightleftharpoons SmCo_5 + Sm_2Co_7$.

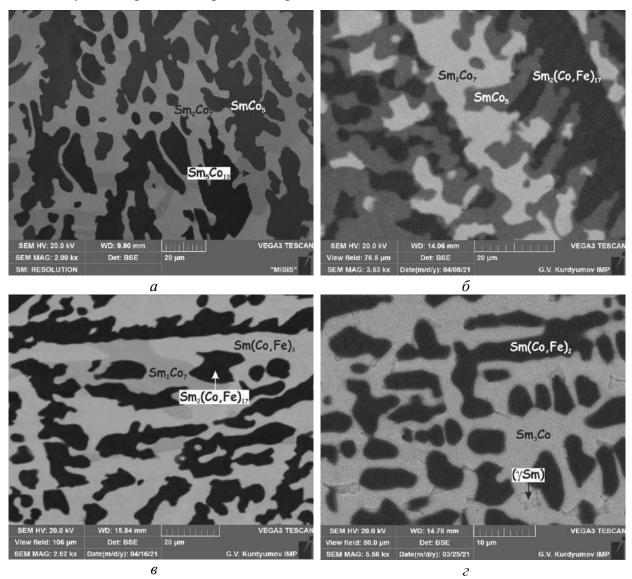


Рисунок 27 — Микроструктуры отожженных сплавов системы Sm-Fe-Co: a — Fe-75% Co-20% Sm (№20), 1190 °C / 6 ч, увеличение ×2000, SmCos + SmsCo19 + Sm2Co7; δ — Fe-65% Co-15% Sm (№12), 1130 °C / 6 ч, увеличение ×3630, Sm2(Fe,Co)17 + SmCos + Sm2Co7; δ — Fe-40% Co-20% Sm (№7), 1100 °C / 6 ч, увеличение ×2620, Sm2(Fe,Co)17 + Sm2Co7 + Sm(Fe,Co)3; ε — Fe-15% Co-50% Sm (№38), 600 °C / 6 ч, увеличение ×5560, (γ Sm) + Sm(Fe,Co)2 + Sm3Co.

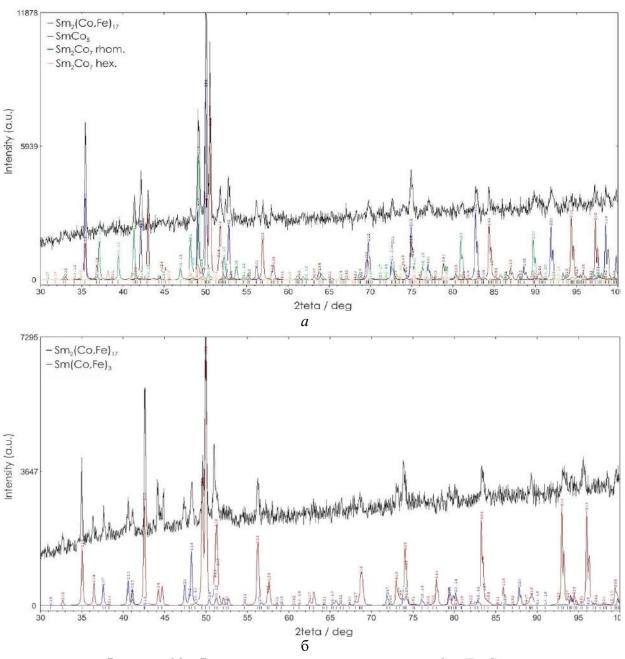


Рисунок 28 — Рентгенограммы сплавов системы Sm-Fe-Co: а — Fe-65%Co-15%Sm (№12), 1130 °C / 6 ч, Sm₂(Fe,Co)₁₇ + SmCo₅ + Sm₂Co₇; б — Fe-15%Co-15%Sm (№5), литой, Sm₂(Fe,Co)₁₇ + Sm(Fe,Co)₃

В микроструктуре сплава № 12, отожженного при подсолидусной температуре (1130 °C в течение 6 часов), присутствуют три фазы $Sm_2(Fe,Co)_{17}$, $SmCo_5$ и Sm_2Co_7 (Рисунок 27 б). Границы этой трехфазной области установлены на основе данных МРСА. Результаты СЭМ и МРСА подтверждены данными РФА (Рисунок 28 a). По результатам ДТА образцов №12 и №13 было определено, что в этих сплавах реализуется четырехфазное нонвариантное равновесие U-типа $L_{U2} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7$ при 1146 °C.

Существование трехфазной области $Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7 + Sm(Fe,Co)_3$, а также ее положение, установлено по данным $P\Phi A$, MCA и MPCA отожженного при 1100 °C в

течение 6 часов сплава № 7, микроструктура которого показана на рисунке 27 ϵ . По результатам ДТА этого сплава опеределена температура нонвариантного преверащения переходного типа $L_{U3} + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm(Fe,Co)_3$ при 1120 °C.

Согласно данным MPCA установлено, что составы сплавов №№ 38, 41, 45-49, отожженные при подсолидусной температуре (600° С в течение 6 часов), расположены в трехфазной области (γ Sm) + Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂. В микроструктуре сплава №38, которая показана на рисунке 27 ϵ , присутствуют три фазы: (γ Sm) (светлая фаза), Sm₃Co (светлосерая) и Sm(Fe,Co)₂ (темно-серая). Состав этих фаз установлен методом MPCA (таблица п.2.4 Приложения 2). По результатам ДТА сплавов №№ 38, 41, 45-49 температура нонвариантного эвтектического превращения $L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma$ Sm) + Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂ составляет 630 °C (таблица п.2.3 Приложения 2). Структура сплава № 46 является полностью эвтектической ((γ Sm) + Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂). Состав этой тройной эвтектики установлен методом MPCA (таблица п.2.4 Приложения 2).

Помимо трехфазной области (γ Sm) + Sm₃Co + Sm(Fe,Co)₂ на поверхности солидуса существуют очень узкие трехфазные области (α Sm) + (β Sm) + Sm(Fe,Co)₂ и (β Sm) + (γ Sm) + Sm(Fe,Co)₂. Составы исследованных сплавов не попали в соответствующие трехфазные области, поэтому точное их положение не удалось установить, но оно не может существенно отличаться от показанного на рисунке 29 α . Можно предположить, что эти трехфазные области, скорее всего, образуются в результате протекания нонвариантных реакций переходного типа L_{U4} + (α Sm) \rightleftarrows (β Sm) + Sm(Fe,Co)₂ и L_{U5} + (β Sm) \rightleftarrows (γ Sm) + Sm(Fe,Co)₂ ниже 726 °C.

Составы сплавов № 40 и № 42 попали в область двухфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2$ + Sm_3Co , а составы сплавов №43 и №44 находятся в области двухфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2$ + Sm_5Co_2 . Существование этих двухфазных областей предполагает наличие трехфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2$ + Sm_5Co_2 + Sm_5Co_2 + Sm_3Co . Эта трехфазная область очень узкая; составы исследуемых сплавов не попали в нее, однако положение ее границ не может существенно отличаться от показанного на рисунке 29 δ . По результатам ДТА сплавов №№ 40, 42-44 определена температура соответствующего нонвариатного превращения переходного типа L_{U6} + $Sm_3Co \rightleftharpoons Sm(Fe,Co)_2$ + Sm_5Co_2 , она составляет 597 °C (Таблица п.2.3 Приложения 2). Тип реакции определен на основании следующих заключений:

(1) температура солидуса трехфазной области $Sm(Fe,Co)_2 + Sm_5Co_2 + Sm_3Co$ выше температуры эвтектики $L \rightleftarrows SmCo_2 + Sm_5Co_2$ (ДТА-анализ двойного сплава 70ат.%Sm-30ат.%Co указывает на то, что температура эвтектической реакции $L \rightleftarrows SmCo_2 + Sm_5Co_2$ составляет 587 °C (рисунок п.2.1 ε , таблица п.2.1 Приложения 2);

(2) в сплавах №43 и №44 наблюдали двойную эвтектику (Sm(Fe,Co) $_2$ + Sm $_5$ Co $_2$), что было бы невозможно в случае инвариантного равновесия эвтектического типа L \rightleftarrows Sm(Fe,Co) $_2$ + Sm $_5$ Co $_2$ + Sm $_3$ Co.

Таким образом, по результатам проведенных исследований методами ДТА, РФА, МРСА литых и отожженных при субсолидусной температуре образцов в настоящей работе построена проекция поверхности солидуса системы Sm-Fe-Co во всей области концентраций (рисунок 29 a). Поверхность солидус системы характеризуется наличием семи трехфазных областей Sm₅Co₁₉ + SmCo₅ + Sm₂Co₇, SmCo₅ + Sm₂(Fe,Co)₁₇ + Sm₂Co₇, Sm₂Co₇ + Sm₂(Fe,Co)₁₇ + Sm(Fe,Co)₃, (α Sm) + (β Sm) + Sm(Fe,Co)₂, (β Sm) + (γ Sm) + Sm(Fe,Co)₂, (γ Sm) + Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co, Sm(Fe,Co)₂ + Sm₃Co + Sm₅Co₂ и соответствующих двухфазных областей.

Суперпозиция проекций поверхностей ликвидуса и солидуса, показанная в виде диаграммы плавкости, приведена на рисунке 29 б. Трехфазные области поверхности солидуса являются результатом протекания нонвариантных четырехфазных реакций, одной эвтектического типа и остальных U-типа:

$$\begin{split} L_{U_1} + & \operatorname{Sm}_5 \operatorname{Co}_{19} \rightleftarrows \operatorname{Sm} \operatorname{Co}_5 + \operatorname{Sm}_2 \operatorname{Co}_7, \\ L_{U_2} + & \operatorname{Sm} \operatorname{Co}_5 \rightleftarrows \operatorname{Sm}_2(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_{17} + \operatorname{Sm}_2 \operatorname{Co}_7, \\ L_{U_3} + & \operatorname{Sm}_2 \operatorname{Co}_7 \rightleftarrows \operatorname{Sm}_2(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_{17} + \operatorname{Sm}(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_3, \\ L_{U_4} + (\alpha \operatorname{Sm}) \rightleftarrows (\beta \operatorname{Sm}) + \operatorname{Sm}(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_2 \\ L_{U_5} + (\beta \operatorname{Sm}) \rightleftarrows (\gamma \operatorname{Sm}) + \operatorname{Sm}(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_2, \\ L_{U_6} + & \operatorname{Sm}_3 \operatorname{Co} \rightleftarrows \operatorname{Sm}(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_2 + \operatorname{Sm}_5 \operatorname{Co}_2 \\ L_{E_1} \rightleftarrows (\gamma \operatorname{Sm}) + \operatorname{Sm}(\operatorname{Fe}, \operatorname{Co})_2 + \operatorname{Sm}_3 \operatorname{Co} \end{split}$$

при температурах 1205, 1146, 1120, <726, <726, 597 и 630 °C, соответственно.

Моновариантная кривая $L
ightharpoonup Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$ имеет седловую точку, соответствующую максимуму температуры на поверхности солидуса $Sm(Fe,Co)_2+Sm_3Co$ при > 630 °C. Все инвариантные равновесия приведены в таблице 8. На рисунке 31 показана схема реакций при кристаллизации сплавов Sm-Fe-Co.

Фазовые равновесия в системе при $1000\,^{\circ}$ С по результатам данной работы представлены на рисунке 30. Видно, что характер фазовых равновесий в области до $25\,$ ат.% Sm в целом не отличается от равновесий на солидусе. Можно отметить только снижение растворимости Fe в SmCo₅, Sm₅Co₁₉, Sm₂Co₇.В области, богатой Sm, существует широкая область существования жидкой фазы, а также трехфазное равновесие с ее участием : L+ Sm(Fe,Co)₃ + SmCo₂ и соотвествующие двухфазные равновесия.

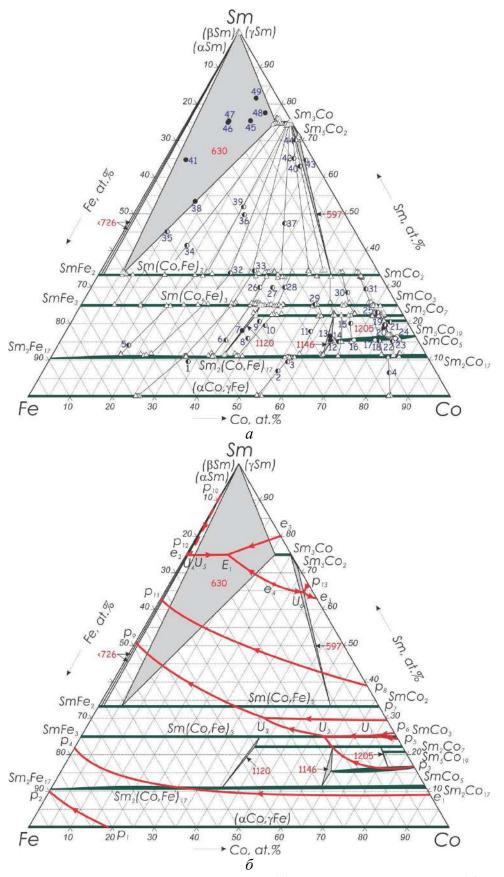


Рисунок 29— Проекции поверхностей солидус (а) и диаграммы плавкости (б) системы Sm-Fe-Co по результатам данного исследования. Символами обозначены:
○ –однофазный образец (на проекции поверхности солидус),

Ф – двухфазный образец, • – трехфазный образец, △ – данные MPCA

Таблица 8 – Инвариантные равновесия в системе Sm-Fe-Co

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	Темпера тура, °С	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Co	Sm
U1	$L_{U1} + Sm_5Co_{19} \rightleftarrows SmCo_5 + Sm_2Co_7$	1205	6	69	25
U2	$L_{U2} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7$	1146	21	54	25
U3	$L_{U3} + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm(Fe,Co)_3$	1120	29	41	30
U4	$L_{U4} + (\alpha Sm) \rightleftarrows (\beta Sm) + Sm(Fe,Co)_2$	<726	~0.5	~24.5	~75
U5	LU5 + $(\beta Sm) \rightleftharpoons (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2$	<726	~1	~24	~75
U6	$L_{U6} + Sm_3Co \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_2 + Sm_5Co_2$	597	2.1	33.2	64.7
E1	$L_{E1} \rightleftarrows (\gamma Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2$	630	15	10	75
e5	$l_{e5} \rightleftarrows Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2$	632	~8	~25	~67

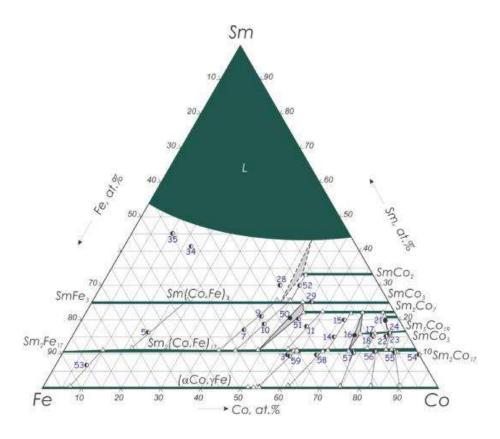


Рисунок 30— Изотермическое сечение системы Sm-Fe-Co по результатам данного исследования. Символами обозначены:

- –однофазный образец (на проекции поверхности солидус),
- – двухфазный образец, – трехфазный образец, △ данные МРСА

Построенные в данной работе проекции поверхностей ликвидуса и солидуса системы Sm-Fe-Co имеют существенные отличия от данных, приведенных в единственной экспериментальной работе [77] и расчетных работах [78,79]. Эти различия можно обобщить следующим образом:

- 1. фазовая диаграмма системы Sm-Fe-Co, приведенная в работе Schneider и др [77], не включает фазу Sm₅Co₁₉ и, следовательно, не отражает равновесия с ее участием;
- 2. вместо соединения Sm₉Co₄, приведенного в работе [77], существует соединение Sm₅Co₂;
- 3. вместо нонвариантных четырехфазных равновесий $L_{P1} + Sm_2(Fe,Co)_{17} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_3$, $L_{U1} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2Co_7 + Sm(Fe,Co)_3$ и $L_{U3} + (Sm) \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$, которые показаны в работе [77], в системе протекают альтернативные реакции $L_{U2} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7$, $L_{U3} + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm(Fe,Co)_3$ и $L_{E1} \rightleftarrows (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$;
- 4. согласно данным работы [77], моновариантные кривые L+(α Co, γ Fe)+Sm₂(Fe,Co)₁₇ и L + Sm₂(Fe,Co)₁₇ \rightleftarrows Sm(Fe,Co)₃ имеют седловинные точки, соответствующие минимумам температуры на поверхности солидуса (α Co, γ Fe)+Sm₂(Fe,Co)₁₇ и Sm₂(Fe,Co)₁₇+Sm(Fe,Co)₃ при ~1105 °C (1378 K) и 905 °C (1178 K), соответственно, однако это не подтверждено в настоящей работе.

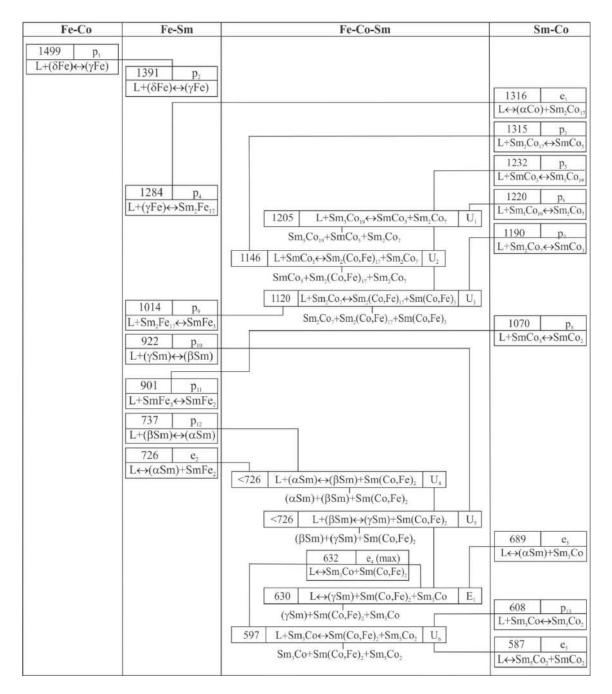


Рисунок 31 — Схема реакций при кристаллизации сплавов Sm-Fe-Co

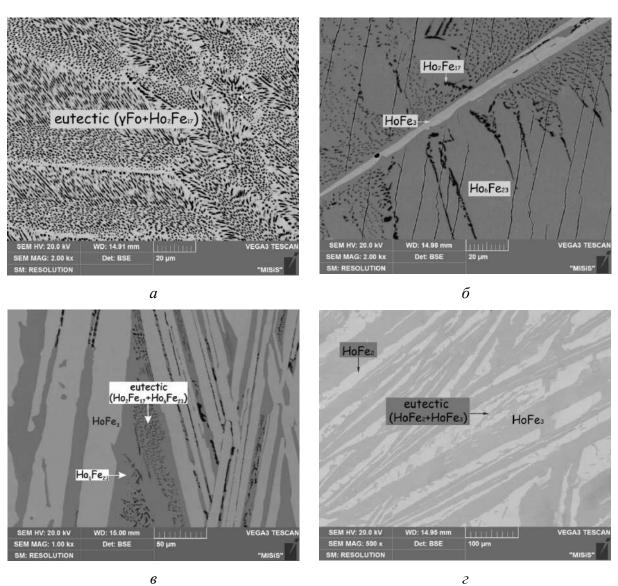
3.3. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Но-Fe

Результаты исследования характера фазовых равновесий в системе Но-Fe были опубликованы в работе автора диссертации [89].

Как уже упоминалось в обзоре литературы, экспериментальное исследование системы Но-Fe было проведено только в одной работе Roe и O'Keefe [42], а предложенная диаграмма состояния этой системы содержит много термодинамически несовместимых особенностей. Поэтому в данной работе систему Но-Fe исследовали во всей области концентраций на основе информации о литых сплавах 10 различных составов с помощью методов ДТА, РФА, СЭМ и МРСА. Составы образцов, использованных для построения

фазовой диаграммы, включая данные MPCA и температуры фазовых переходов для всех исследованных сплавов Ho-Fe, представлены в таблицах п.3.1 и 3.2 Приложения 3, соответственно.

На рисунке 4.3.1 показаны типичные микроструктуры литых образцов сплавов системы Но-Fe с различным составом. Литая микроструктура образца с 8.5 ат. % Но полностью эвтектическая (Рисунок 32 а). Температура этой эвтектической реакции L ∠(γFe)+Ho₂Fe₁₇ (1335 °C) хорошо согласуется с измеренной ранее авторами работы [42].



75



д

Рисунок 32— Микроструктуры литых сплавов системы Ho-Fe: a — Fe-8.5ат.%Ho, увеличение ×2000, эвтектика ((γ Fe) + Ho₂Fe₁₇); δ — Fe- 20.5 ат.% Ho, увеличение ×2000, HoFe₃ + Ho₆Fe₂₃ + эвтектика (Ho₂Fe₁₇+ Ho₆Fe₂₃); ϵ — Fe-23,3 ат.%Ho, ×1000, HoFe₃ + Ho₆Fe₂₃ + эвтектика (Ho₂Fe₁₇+ Ho₆Fe₂₃). ϵ — Fe-29.3 ат.% Ho, увеличение ×500, HoFe₃ + эвтектика (HoFe₂ + HoFe₃); δ — Fe-31.3 ат.% Ho, увеличение ×500, HoFe₂ + эвтектика (HoFe₂+ HoFe₃)

Полученные в настоящей работе данные подтверждают конгруэнтный характер образования соединения Ho₂Fe₁₇, наблюдаемый в [42]. Температура плавления Ho₂Fe₁₇, определенная в рамках диссертационного исследования (1345°C), хорошо согласуется со значением 1343°C, полученным авторами [42].

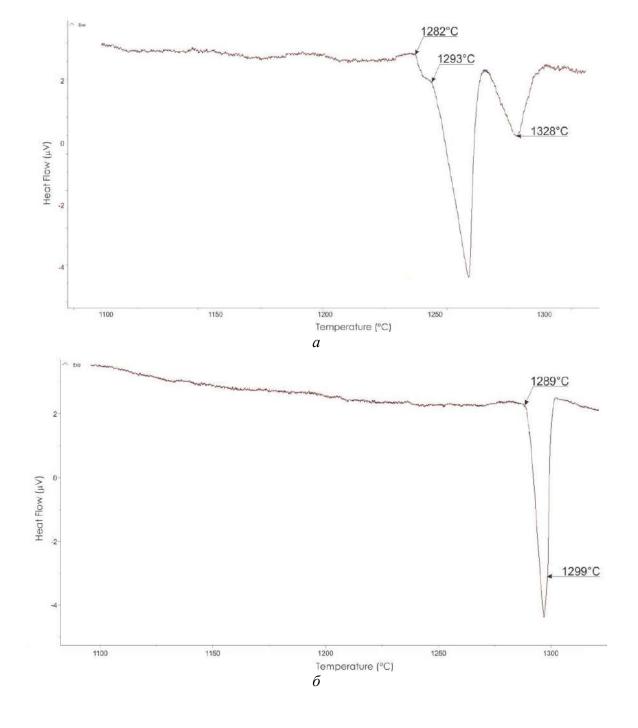
В отличие от работы [42], нам не удалось подтвердить конгруэнтное образование соединения Но₆Fe₂₃. В то же время в настоящей работе показано, что соединение НоFe₃, в отличие от работы [42], плавится конгруэнтно, что подтверждается практически однофазной микроструктурой сплава Fe-25aт.% Но, содержащей только следы фазы Но₆Fe₂₃. Таким образом, температура максимума ликвидуса должна быть весьма близка к конгруэнтной температуре плавления HoFe₃. Согласно нашим данным, температура превращения L

→ HoFe₃ составляет 1328 °C.

На микроструктуре сплавов с 20.5 и 23.3 ат. % Но видно, что первичной является фаза Но Fe_3 (Рисунок 32 δ , ϵ). Причем в сплаве с 20.5 ат. % Но (Рисунок 32 δ) после первичной кристаллизации фазы Но Fe_3 образуется фаза Но ϵ 6 по перитектической реакции L + Ho ϵ 9 \rightleftharpoons Но ϵ 9 при 1293 °C, а завершается кристаллизация эвтектической реакцией L \rightleftharpoons Но ϵ 9 + Ho ϵ 9 гри 1282 °C. Кривая ДТА нагрева этого сплава с соответствующими реакциями показана на рисунке 33 ϵ 8. Измеренная в данной работе температура эвтектики, L \rightleftharpoons Но ϵ 6 граз + Но ϵ 6 граз + Но ϵ 6 граз + Но ϵ 9 граз на рисунке 33 ϵ 8. Измеренная в данной работе

авторами [42], однако состав эвтектической точки, определенный по результатам MPCA, обогащен гольмием (около 20 ат.% Но).

В настоящей работе установлено, что соединение HoFe₃, в отличие от работы [42], плавится конгруэнтно. Поскольку в микроструктуре образца, содержащего 29.3 ат.% Но (Рисунок 32 ε), присутствует первичная фаза HoFe₃ и эвтектика (HoFe₃ + HoFe₂), тогда как в сплаве с 31.3 ат.% Но (Рисунок 32 ϑ), первично кристаллизуется фаза Лавеса HoFe₂ и такая же эвтектика (HoFe₃ + HoFe₂). Температура этой эвтектики L \rightleftharpoons HoFe₃ + HoFe₂ установлена равной 1290 \pm 1 °C и получена как среднее значение данных ДТА для сплавов, содержащих 29.3, 31.3 и 32.3 ат. % Но (рисунок 33 б). Состав эвтектики близок к 30 ат.% Но.



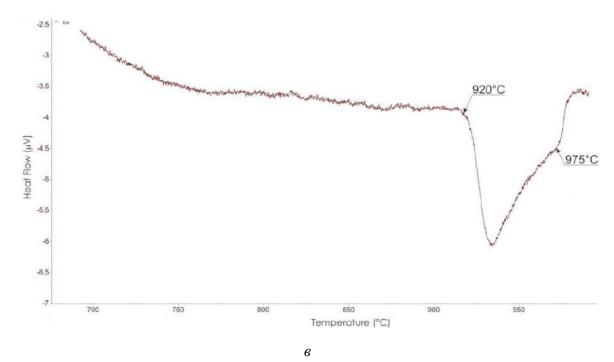


Рисунок 33 — Кривые ДТА литых сплавов системы Ho-Fe, нагрев 5 °C / мин: a — сплав с содержанием 23.3 ат% Ho; δ — с 31.3 ат% Ho; ϵ — с 59.9 ат% Ho

Температура конгруэнтного плавления фазы Лавеса Но Fe_2 , определенная в данной работе, составляет 1310 °C; она получена из данных о ликвидусе образцов вблизи 33.3 ат.% Но. Приготовленные образцы с содержанием Но более 33.3 ат. % имели одинаковый фазовый состав. Во всех этих образцах фаза Ho Fe_2 является первичной фазой, затем кристаллизуется эвтектика ((α Ho) + Ho Fe_2). Согласно результатам работы [42], температура этой эвтектической реакции составляет 875 °C, что на 47 °C ниже измеренной в настоящей работе (922±1 °C). В рамках диссертационного исследования температуру этой эвтектической реакции определили по данным ДТА образца Fe-59.9 ат.% Но (Рисунок 33 ϵ). Такое сильное различие возможно связано с более высокой чистотой металла Но, используемого в настоящем исследовании, в отличие от работы [42]. На микроструктуре сплава с содержанием 59.9 ат.% Но видны первичные дендриты фазы Лавеса Ho Fe_2 , окруженные эвтектической структурой ((α Ho) + Ho Fe_2). Состав этой эвтектики, определенный методом MPCA, составляет 65.9 ат.% Но, что несколько выше содержания Но, чем предложено в [42].

На рисунке 34 представлена уточненная в настоящей работе фазовая диаграмма системы Ho-Fe во всей области концентраций.

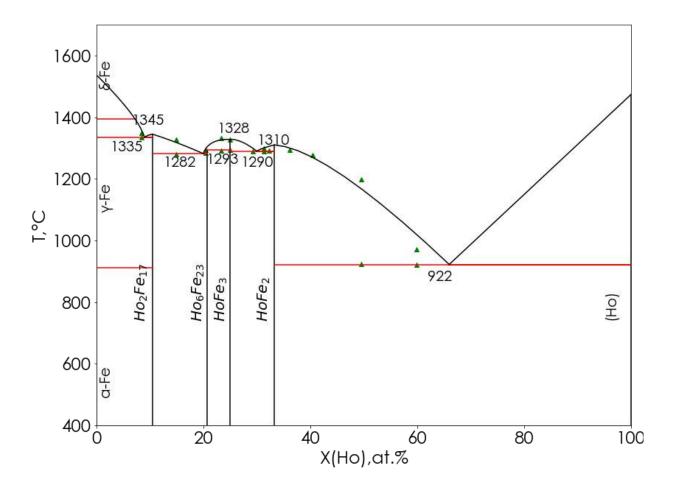


Рисунок 34— Уточненная фазовая диаграмма системы Но-Fe; символом △ обозначены данные ДТА

Основные отличия системы Ho-Fe, полученной в данной работе, от предыдущей экспериментальной версии диаграммы, представленной в [42], можно свести к следующим:

- 1. в отличие от диаграммы из работы Roe и O'Keefe [42], в данной работе показано, что соединения HoFe₃ и HoFe₂ плавятся конгруэнтно при 1328 и 1310 °C, соответственно, а соединение Ho₆Fe₂₃ образуется по перитектической реакции при 1293 ± 1 °C;
- 2. полученная нами температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Ho) + HoFe_2$ составляет 922 °C, что на 47 °C выше, чем предложено в [42] (875 °C);
- 3. по результатам настоящего исследования показано, что приведенные в работах [48–50] модельные описания диаграммы Fe-Ho с конгруэнтным плавлением фазы Лавеса HoFe₂ являются вполне корректными;
- 4. все существующие термодинамические модели системы [48–50] прогнозируют температуру эвтектической реакции $L \rightleftharpoons Ho_6Fe_{23} + Ho_2Fe_{17}$ на ~ 30 °C выше, чем

измерено в настоящей работе и в работе [42] . Принимая во внимание данные настоящей работы и расхождения оцененной авторами [48–50] диаграммы с существующим экспериментом, необходимо рекомендовать впоследствии провести переоптимизацию системы Ho-Fe.

Выводы к 3 главе

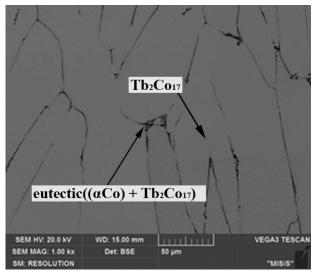
- 1. Впервые экспериментально исследована фазовая диаграмма бинарной системы Тb-Co. Подтверждено существование восьми интерметаллических соединений Tb₂Co₁₇, TbCo₅, Tb₂Co₇, TbCo₃, TbCo₂, Tb₄Co₃, Tb₁₂Co₇ и Tb₃Co. Установлено, что соединения Tb₂Co₁₇, TbCo₃, Tb₃Co плавятся конгруэнтно, а Tb₄Co₃ образуется в твердом состоянии при 690 °C по перитектоидной реакции TbCo₂ + Tb₁₂Co₇ ⇄ Tb₄Co₃. Остальные соединения образуются в результате перитектических реакций L + Tb₂Co₁₇ ⇄ TbCo₅, L + TbCo₃ ⇄ Tb₂Co₇, L + TbCo₃ ⇄ TbCo₂ и L + Tb₃Co ⇄ Tb₁₂Co₇ при 1313, 1294, 1212 и 699 °C соответственно. Помимо этого в системе присутствуют четыре эвтектические реакции L ⇄ (αCo) + Tb₂Co₁₇ при 1330 °C и 93,1 ат.% Co, L ⇄ TbCo₅ + Tb₂Co₇ при 1286 °C и 80.5 ат.% Co и L ⇄ Tb₁₂Co₇ + TbCo₂ при 694 °C и при 37.1 ат.% Co и L ⇄ (αTb) + Tb₃Co при 806 °C и 22 ат.% Co.
- 2. В результате исследования фазовых равновесий в системе Тb-Co-Fe при 1200 и 1000 °C, а также фазовых превращений в процессе кристаллизации сплавов построены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермические сечения при 1200 и 1000 °C, политермические (вертикальные) сечения при 20, 30 и 40 ат.% Тb, определена последовательность (схема) реакций.
- 3. Установлено, что соединения Tb₂(Fe,Co)₁₇, Tb(Fe,Co)₃ и Tb(Fe,Co)₂ образуют непрерывные ряды твердых растворов. Соединения TbCo₅ и Tb₂Co₇ имеют самые широкие области гомогенности среди двойных фаз; области гомогенности области гомогенности остальных фаз значительно уже.
- 4. В результате проведенных исследований уточнены диаграммы состояния двухкомпонентных систем Sm-Co, Sm-Fe и Ho-Fe. В системе Sm-Fe богатая самарием область исследована впервые.
- 5. В результате исследования фазовых равновесий в системе Sm-Fe-Co при 1000 °C, а также фазовых превращений в процессе кристаллизации сплавов построены уточненные проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, изотермическое сечение при 1000 °C и схема реакции. Установлено, что вместо соединения Sm₉Co₄, приведенного в работе Schneider et al [77] существует соединение Sm₅Co₂. Определено, что вместо нонвариантных четырехфазных равновесий L_{P1} +

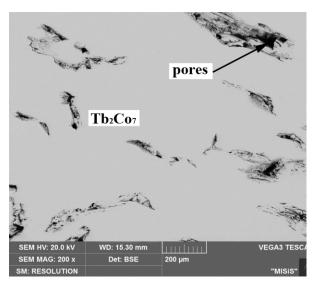
 $Sm_2(Fe,Co)_{17} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm(Fe,Co)_3$, $L_{U1} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2Co_7 + Sm(Fe,Co)_3$ и $L_{U3} + (Sm)$ $\rightleftarrows Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$, которые показаны в работе [77], в системе протекают альтернативные реакции $L_{U2} + SmCo_5 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm_2Co_7$, $L_{U3} + Sm_2Co_7 \rightleftarrows Sm_2(Fe,Co)_{17} + Sm(Fe,Co)_3$ и $L_{E1} \rightleftarrows (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$.

4 Термодинамические свойства бинарных интерметаллидов RE(Tb,Ho,Er) - Me(Fe,Co)

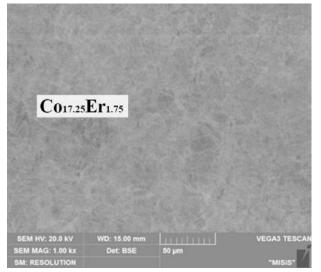
Образцы исследуемых соединений, полученные дуговой плавкой, были подвергнуты гомогенизационному отжигу при 1000 °C в течение 90 ч. Скорость охлаждения при закалке составляла около 25 °C/с. Химический и фазовый состав проверяли методами МРСА и РФА (рисунки 35, 36, Таблица 9).

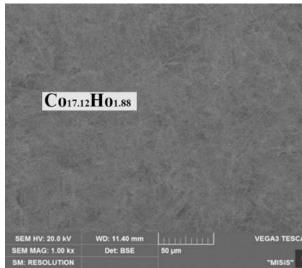
В образце $Co_{17}Tb_2$ присутствовали следы эвтектики с твердым раствором (Co). Несмотря на то, что Co_7Tb_2 образуется по перитектической реакции L+ $Co_3Tb \leftrightarrow Co_7Tb_2$ в системе Co-Tb, диапазон кристаллизации для образования Co_3Tb довольно узкий, а доля Co_3Tb , образующегося при кристаллизации, настолько мала, что мы не наблюдали ее в отлитых образцах. Результаты РФА образцов приведены в таблице 9.





a 6





г

Fe3Ho

Pores

SEM HV: 20.0 kV WD: 15.00 mm VEGA3 TESCA
SEM MAG: 500 x Det: BSE 100 µm

Рисунок 35 - Микроструктура исследуемых сплавов. Образцы были отожжены в течение 90 ч при температуре 1000 °C. Скорость охлаждения при закалке составляла около 25 °C/c: a – Co-10.5 ат.% Тb, увеличение х1000, Tb_2Co_{17} + эвтектика ((α Co) + Tb_2Co_{17}); δ – Co-22.2 ат.% Tb, увеличение х250, Tb_2Co_7 ; ϵ – Co -9.2 ат.% Ег, увеличение х1000, $Er_{1.75}Co_{17.25}$; ϵ – Co-9.9 ат.% Ho, увеличение х1000, $Fr_{1.88}Co_{17.12}$; δ – Fe-25 ат.% Ho, увеличение

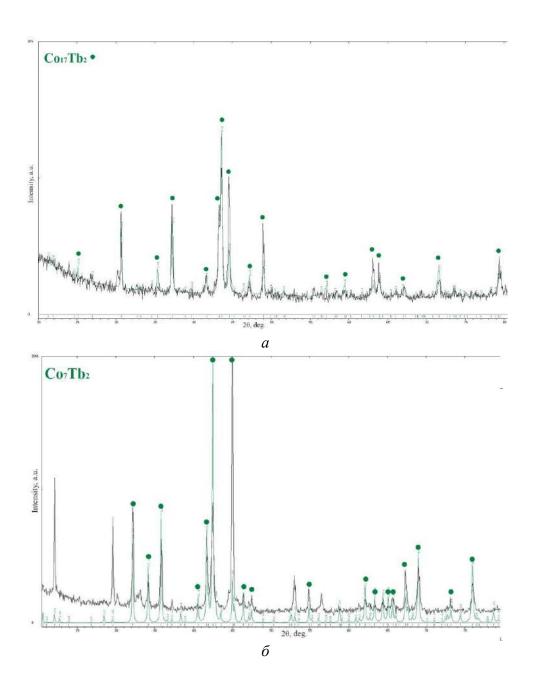
x500, Fe₃Ho

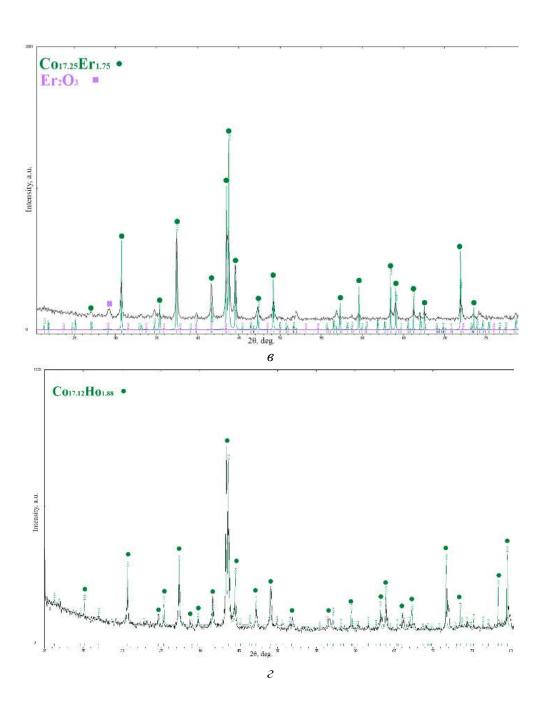
 ∂

Таблица 9 – Кристаллические структуры и параметры решеток образцов

Фаза	Тип структуры	Параметры решетки, Å	Авторы		
Co ₇ Tb ₂	Gd ₂ Co ₇ , hR54-R-3m	a = 5.002, c = 36.21	Ostertag [69]		
		a = 5.0029, c = 36.2331	Данная работа		
Tb_2Co_{17}	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-	a = 8.348, c = 8.125	Buschow и др. [38]		
	P6 ₃ /mmc	a = 8.3505, c = 8.1179	Данная работа		
Ho ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-	a = 8.320, c = 8.113	Buschow и др. [38]		
	P6 ₃ /mmc	a = 8.335(2), c = 8.101(3)	Ostertag и Strnat [67]		
		a = 8.340, c = 8.115	Chuang и др. [90]		
		a = 8.3315, c = 8.1339	Khan [91]		
		a = 8.340, c = 8.122	Данная работа		
Er ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-	a = 8.310, c = 8.113	Buschow и др. [38]		
	P6 ₃ /mmc	a = 8.301(2), c = 8.100(3)	Ostertag и Strnat [67]		
		a = 8.3126, c = 8.1306	Khan [91]		

		a = 8.3098, c = 8.1126	Данная работа
Fe ₃ Ho	PuNi3, hR36-R-3m	a = 5.1097(3), c = 24.526(1)	Dwight и др. [71]
		a = 5.084, c = 24.45	O'Keefe и др. [44]
		a = 5.1017, c = 24.4949	Данная работа





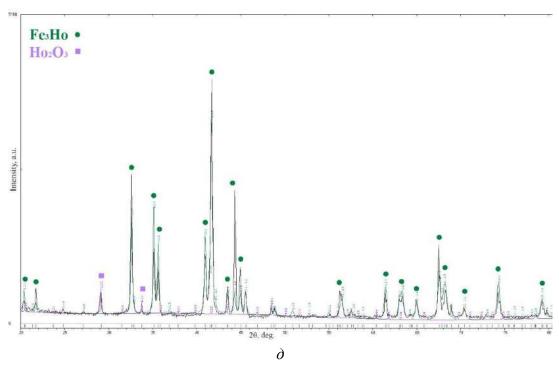


Рисунок 36 – РФА исследуемых сплавов. Образцы отожжены в течение 90 ч при 1000 °C; скорость охлаждения при закалке составляла около 25 °C /с. РФА-анализ проводился при температуре 22 ± 5 °C и давлении $p=101325\pm1350$ Па: a – Co-10.5 ат.% Тb Tb_2Co_{17} ; δ – Co-22.2 ат.% Tb, Tb_2Co_7 ; ϵ – Co-9.2 ат.% Er, $Er_{1.75}Co_{17.25}$; ϵ – Co-9.9 ат.% Ho, $Ho_{1.88}Co_{17.12}$; δ – Fe-25 ат.% Ho, Fe_3Ho , NB: незначительное количество редкоземельных оксидов, образовавшихся после измельчения образцов.

Схема реакций, использованная для расчета энтальпий образования соединений Ме-RE, приведена в таблице 10. Экспериментальные данные по тепловым эффектам, связанным с нагревом и растворением индивидуальных элементов в алюминиевой ванне, представлены в таблице 11.

Таблица 10 — Цикл реакций, использованный для расчета $\Delta_{\rm f} H^{\rm o}$ соединений Me-RE

Тип реакции	Тепловой эффект
Me $[s,T_r] \rightarrow Me [sol,T_s]^{1,2}$	$\Delta H(1)$
$RE [s,T_r] \rightarrow RE [sol,T_s]$	$\Delta H(2)$
$Me_xRE_y[s,T_r] \rightarrow xMe[sol,T_s] + yRE[sol,T_s]$	$\Delta H(3)$
$\Delta_f H^o(Me_x RE_y) = x \cdot \Delta H(1) + y \cdot \Delta H(2) - \Delta H(3),$	

Примечания.

Сравнение результатов измерения телового эффекта сброса и растворения элементов в жидком алюминии с литературными значениями представлены в таблице 12. С учетом приращения энтальпии, тепловой эффект растворения кобальта в алюминии, полученный в настоящей работе, согласуются с данными [92], в то время как аналогичные величины из

¹ Ме – переходный металл: Со, Fe; RE: Tb, Ho, Er

 $^{^2}$ s — твердое кристаллическое вещество, sol — растворенный в жидком Al, T_r — комнатная температура (298/15 K) и T_s — температура калориметра 800°C (1073.15 K)

работ Colinet и др. [93] и Zasypalov и др. [94] имеют несколько более положительные значениия.

Полученные данные по тепловому эффекту сброса и растворения железа согласуются с результатами, приведенными в работе Mathieu и др. [95] в пределах погрешности эксперимента и с учетом приращения энтальпии. Данные, представленные в работах Norgren и др. [84], Кек и др. [96] и Antony и др. [97], характеризуются немного более положительными значениями, в то время как Saadi с соавт. [98] и Labroche с соавт. [99] приводят более отрицательные значения.

Данные о значениях энтальпий сброса и растворения Тb и Но в литературе отсутствуют. Некоторе сравнение можно провести с данными по растворению других РЗМ в алюминии, представленными в работе Colinet и др. [100]. Измеренные нами значения энтальпии сброса и растворения Ег получились более отрицательными, чем экспериментальные данные приведенные в работах Colinet и др. [100] и Sommer и Keita [101].

Результаты измерения тепловых эффектов, связанных со сбросом и растворением исследованных соединений в жидком алюминии, представлены в таблице 13. Энтальпии образования соединений, полученные в данной работе, представлены в таблице 14, а сравнение результатов настоящей работы с литературными показано на рисунках 37-41.

Таблица 11 — Тепловые эффекты Q^a , регистрируемые при сбросе образцов Fe , Co, Tb, Ho, Ег массой m при температуре $T_{\rm r}$ в расплав с температурой $T_{\rm s}=800.0^{\circ}{\rm C}$ (1073.15 K) при давлении $p=101325\pm1350$ Па в атмосфере Ar (чистоты 99.998 %)

Образец	<i>m</i> (мг)	$m_{\mathrm{s}}\left(\Gamma ight)$	$T_{\rm r}$ (°C)	Концентрация компонента в ванне с растворителем (ат.%)	Q (Дж/моль)
Co	21.66	20	36.4	0.05	-129251
	14.47	1	36.4	0.08	-125372
	16.39	1	36.4	0.12	-129864
	21.63	1	37.1	0.17	-126862
	18.67	1	37.1	0.21	-128195
Среднее	.	•	1		-127909 ± 1630
Fe ^e	17.12	18.5	28.0	0.05	-86002
	16.75	1	28.1	0.09	-87013
	12.78	1	28.1	0.12	-87168
Среднее	.	•	1		-86727 ± 730
Tb	8.81	20	31.3	0.01	-183667
	6.43	20	31.3	0.01	-167649
	12.53		27.3	0.01	-174323
	9.74	1	27.3	0.02	-190120
	7.97]	27.3	0.03	-169246
	11.93	20	26.3	0.04	-172759
	5.45	1	26.3	0.04	-177259
	8.64	1	26.3	0.05	-179729
Среднее			•		-176844 ± 5300
Но	6.77		27.5	0.01	-175455
	6.94	20	27.8	0.01	-180583
	6.91	1	28.3	0.02	-175521
Среднее					-177187 ± 3400
Er	8.49		32.3	0.01	-160333
	6.79	1	32.3	0.01	-150570
	8.29	10.8	32.3	0.02	-172955
	9.06	19,8	32.6	0.03	-176973
	4.51		33.6	0.03	-174194
	4.16		33.6	0.03	-161483
Среднее					-166085 ± 8400

Таблица 12 — Сравнение тепловых эффектов сброса чистых элементов Q^a

Образец		<i>Q</i> (кДж/моль)
	Настоящая работа ^b	Литературные данные
Co	-127.91± 1.63	-119.2 при 1000 К [93]
		-124.5±2.9 при 1030 K [92]
		-116.64±0.29 при 1000 К [102]
		-119.6±0.9 при 1067 К [94]
Fe ^c	-86.73±0.73	-83.0±1.4 при 1100 K [84]
		-94.842±1.345 при 976 K [98]
		-90.7±2.7 при 971 K [95]
		-79.4±1.6 при 1123 K [96]
		-93.7±2.0 при 988 K[99]
		-76.85±2.5 при 994 К [97]
Tb	-176.84±5.3	-139.8 при 989 К [100] ^d
Но	-177.19±3.4	-134.0 при 966 K [100] ^d
Er	-166.1±8.4	-131.0±0.9 при 966 K [100]
		-106±4.2 при 1125 К [101]

Примечания: ^а Температура калориметра 800.00±0.05°C (1073.15 K);

Таблица 13 — Тепловые эффекты Q^a , регистрируемые при сбросе образцов массой m при температуре Tr в расплав с температурой Ts = 800.0° C (1073.15 K) при давлении p = 101325 ± 1350 Па в атмосфере Ar (чистоты 99.998 %)

Фаза	Соста	в спл	ава ^d (ат	5.%)		т (мг)	$m_{\rm s}$ (Γ)	T _r (°C)	Концентра ция расплава после	<i>Q</i> (Дж/моль)
	Co	Fe	Tb	Но	Er				сброса ^е (ат.%)	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Tb ₂ Co ₁₇	89.5	-	10.5	-	-	9.22	21.5	31.1	0.02	-126303
						5.37		31.1	0.03	-127989
						6.16		31.1	0.04	-125962
Среднее										-126751±1250

^b Погрешность выражена в виде двойного стандартного отклонения среднего;

с Данные для чистого Fe взяты из [103]

^d оценено на основе предположения, что ΔH_{sol} изменяется линейно с атомным номером (подобно тому, как были получены значения энтальпии образования для TbAl₂ и HoAl₂ в работе [100])

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Ho ₂ Co ₁₇	90.1	-	-	9.9	-	11.71	21.5	31.1	0.02	-126366
						7.04		31.2	0.03	-126157
						5.64		31.2	0.04	-126021
						10.81		31.2	0.06	-125678
						8.16		31.2	0.08	-123957
Среднее	-125636±869									
Er ₂ Co ₁₇	90.8	-	-	-	9.2	8.78	23.2	32.4	0.01	-121035
						8.42		32.4	0.03	-121139
						6.41		32.4	0.04	-119949
						4.5		32.4	0.05	-120393
Среднее										-120629±560
Tb ₂ Co ₇	77.8	-	22.2	-	-	8.82	20	31.0	0.01	-119376
						7.72		31.0	0.03	-117232
						6.08		31.1	0.04	-118861
						5.76		31.1	0.05	-116893
Среднее										-118090±1200
HoFe ₃	-	75	-	25	-	13.53	21	28.1	0.02	-96137
						9.56		28.1	0.04	-99615
						12.21		27.7	0.05	-95699
						6.17		27.7	0.06	-98907
						10.92		27.7	0.08	-96319
Среднее с	оедине	ний С	Co _{17.12} H	O _{1.88} .	Co _{17.25}	Er _{1.75} . Co	o ₇ Tb ₂ и	Fe ₃ Ho		-97355±1600
l 177										

Примечания.

^а Q тепловой эффект.связанный с растворением образца при в жидком Al при T_s .

^b Al использовали в качестве растворителя.

^c Стандартные погрешности и составляют $u(p) = 1350 \; \Pi a$, $u(m) = 0.01 \; \text{мг}$, $u(m_s) = 0.1 \; \text{мг}$, $u(T_r) = 0.05 \; ^{\circ}\text{C}$, $u(T_s) = 0.05^{\circ}C.$

^d Погрешность в измерении состава и равна 0.1 ат.%.

^е Погрешность определения концентрации в растворителе и составляет 0.01 ат.%.

Таблица 14 — Значения стандарных энтальпий образования интерметаллидов системы RE-(Fe.Co) при 25 °C (298.15 K)

			Данные	Литературные данные				
Фаза		Сост	ав сплав	а (ат.%) ^a	$\Delta_{ m f} H^{ m ob}$ (кДж/моль/атом)		
	Co	Fe	Tb	Но	Er			
Tb ₂ Co ₁₇	89.5	-	10.5	-	-	-6.3 ± 2.0	-7.7±2.9 калориметрия прямой реакции [32]	
	89.3						-9.4 [32] расчеты из первых принципов	
Ho ₂ Co ₁₇ (Ho _{1.88} Co _{17.12})	90.1	-	-	9.9	-	-7.2 ± 1.7	-	
Er ₂ Co ₁₇ (Er _{1.75} Co _{17.25})	90.8	-	-	-	9.2	-10.8 ± 1.8	-	
Tb ₂ Co ₇	77.8	-	22.2	-	-	-20.7 ± 2.1	-	
HoFe ₃	-	75	-	25	-	-12.0 ± 1.9	-2 модель Miedema[48] -2.52 Calphad расчет [48] -9.13 [49] -7.31 [50]	

Примечания.

Энтальпия образования Tb_2Co_{17} , полученная в данной работе, несколько более положительна, чем значение, приведенное в работе Meschel и др. [32] для того же соединения (Рисунок 37), при этом в пределах погрешности эксперимента оба значения согласуются между собой. Значения энтальпии образования Ho_2Co_{17} , полученные в настоящей работе, несколько более отрицательные, чем для Tb_2Co_{17} , но различие также меньше погрешности эксперимента.

Результаты измерений, полученные в настоящей работе, в сочетании с данными Schott и Sommer [81] подтверждают предположение, что энтальпии образования соединений типа RE_2Co_{17} становятся более отрицательными с увеличением атомного номера P3M. Однако этот тренд не наблюдается для соединений RE_2Co_{17} (RE = Ce-Nd, Sm), для которых в работах Meschel и др. [32] и Meyer-Liataud и др. [83] были получены более отрицательные значения. В настоящей работе все результаты получены для модификаций со структурным типом Th_2Ni_{17} , в то время как данные Meschel и др. [32] были получены как

^а стандартная погрешность в определении состава сплава и 0.1 ат.%.

^b в качестве погрешности указана комбинированная стандартная погрешность.

для образцов со структурным типом Th_2Ni_{17} , $hP38-P6_3/mmc$, так и для смеси с Th_2Zn_{17} , hR57-R-3m, как в случае с соединением Ce_2Co_{17} . В работе Schott и Sommer [81] кристаллографические данные исследованных образцов не приведены, а данные в работе [83], вероятнее всего, получены экстраполяцией и относятся к модификации со структурой Th_2Zn_{17} .

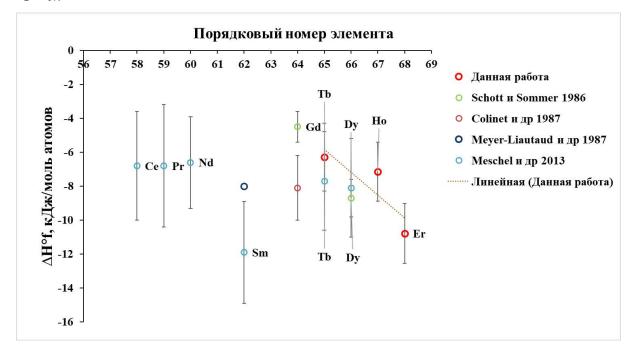


Рисунок 37 — Энтальпия образования для соединений типа RE₂Co₁₇

Вероятно, сложность получения однофазных образцов соединений типа RE_2Co_7 изза перитектического характера образования привела к крайне малому количеств литературных данных о термодинамических свойствах этих соединений. Определенное в настоящей работе значение $\Delta_t H^\circ(Tb_2Co_7)$ оказалось более отрицательным. чем для соединения Sm_2Co_7 (Рисунок 38). Конечно, по значениям свойства для двух соединений невозможно говорить о каких-либо корреляциях. Однако если проследить за изменением значений стандартных энтальпий образования для RE_2Co_{17} , $RECo_5$, RE_2Co_7 и $RECo_3$ (Рисунок 39), то можно заметить, что просматривается явно выраженная тенденция изменения энтальпии образования интерметаллидов с увеличением содержания P3M, она становится все более отрицательной.

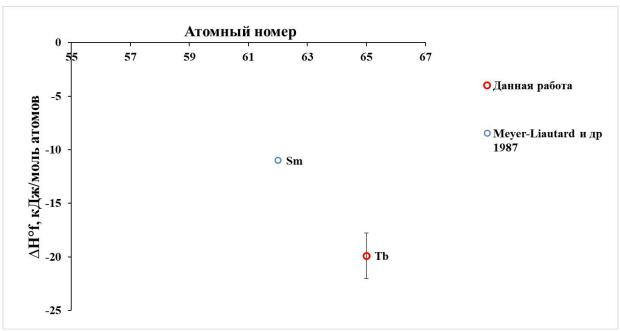


Рисунок 38— Стандартные энтальпии образования соединений Со₇REM₂

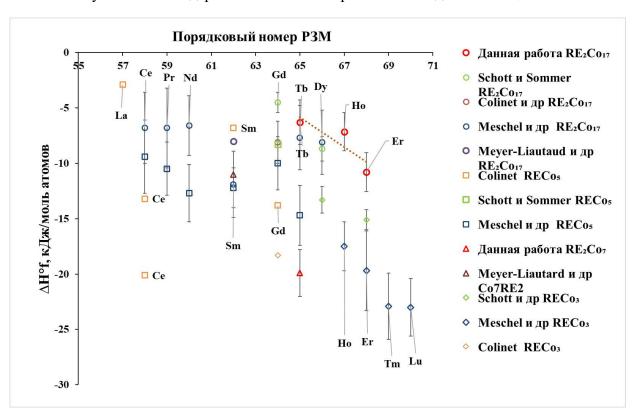


Рисунок 39 — Стандартные энтальпии образования соединений типа RE-Co: кругами обозначены данные для RE_2Co_{17} . квадратами — для $RECo_5$ из [104] и [32], треугольниками — для RE_2Co_7 ; ромбами — для $RECo_3$

К сожалению, совокупность литературных данных и результатов настоящей работы не позволяет установить зависимость между энтальпиями образования REFe₃ и атомным номером P3M (Рисунок 40). Следует отметить только, что энтальпии образования соединений REFe₃, в целом, более положительные, чем для RECo₃ (Рисунок 41).

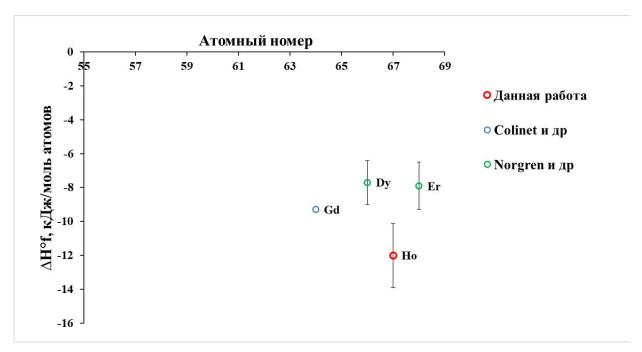


Рисунок 40 – Стандартные энтальпии образования стехиометрических фаз REFe₃

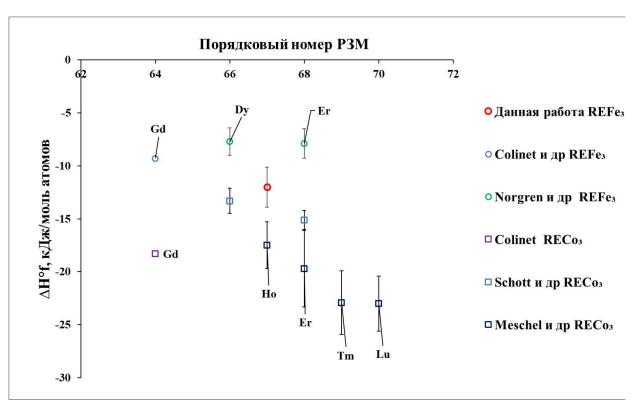


Рисунок 41 — Стандартные энтальпии образования соединений типа REMe₃ (Me - Fe.Co)

Выводы к главе 4

1. Методами калориметрии сброса и растворения получены стандартные энтальпии образования соединений, образованных переходными металлами и РЗМ (фазы типа Me_xRE_y). Для исследованных соединений рекомендованы следующие значения термодинамических функций: $\Delta_t H^\circ(Tb_2Co_{17}) = -6.3\pm2.0$ кДж/моль/атом.

- $\Delta_{\rm f}H^{\circ}({\rm Ho_{1.88}Co_{17.12}}) = -7.2\pm1.7$ кДж/моль/атом. $\Delta_{\rm f}H^{\circ}({\rm Er_{1.75}Co_{17.25}}) = -10.8\pm1.8$ кДж/моль/атом. $\Delta_{\rm f}H^{\circ}$ (Tb₂Co₇) = -20.7±2.1 кДж/моль/атом. $\Delta_{\rm f}H^{\circ}({\rm HoFe_3}) = -12.0\pm1.9$ кДж/моль/атом.
- 2. Построенные корреляции в системах RE-Co свидетельствуют о том. что энтальпии образования интерметаллидов систем RE-Co становятся более отрицательными в ряду лантаноидов от Тb до Er. При этом. вероятно. значения стандартных энтальпий образования соединений RE₂Co₁₇ (RE = Ce, Pr, Nd, Sm) должны быть более положительными. чем рекомендованные в работах Meschel и др. [32] и Meyer-Liataud и др. [83].

5 Основные результаты и выводы

- 1 Впервые определены фазовые равновесия и построены фазовые диаграммы состояния в трехкомпонентных системах Tb-Fe-Co и Sm-Fe-Co, необходимые для получения новых магнитных материалов.
- 2 Впервые экспериментально построена фазовая диаграмма системы Тb-Co. Установлены типы и условия протекания фазовых превращений во всем диапазоне концентраций. Впервые определен конгруэнтный характер и температуры плавления соединений ТbCo₃, Tb₃Co, Tb₂Co₁₇, что указывает на возможность получения однофазных образцов кристаллизацией из жидкой фазы. Остальные соединения в системе Тb-Co образуются в результате перитектических и перитектоидных превращений, что предполагает их получение методами твердофазного синтеза.
- 3 Представлены новые версии диаграмм состояния двухкомпонентных систем Sm-Co, Sm-Fe и Ho-Fe, которые более корректно описывают фазовые равновесия с участием жидкой фазы. Впервые установлен конгруэнтный характер и температуры плавления HoFe₃ и HoFe₂.
- 4 Впервые построены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости для системы Тb-Fe-Co. Определены изотермические сечения при 1200 и 1000°C во всем диапазоне концентраций, а также политермические сечения диаграммы Тb-Fe-Co с содержанием тербия 20, 30 и 40 ат.%. Предложена последовательность процессов при кристаллизации сплавов (схемы реакций).
- 5 Установлено, что соединения Tb₂(Fe,Co)₁₇, Tb(Fe,Co)₃ и Tb(Fe,Co)₂ образуют непрерывные ряды твердых растворов, а TbCo₅ и Tb₂Co₇ демонстрируют ограниченную растворимость Fe, которая снижается с понижением температуры. На основании полученной в работе диаграммы плавкости установлено, что соединения Tb₂(Fe,Co)₁₇, Tb(Fe,Co)₃ и Tb₃Co можно получить в однофазном состоянии напрямую из жидкой фазы.
- В системе Sm-Fe-Co исправлены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, впервые построено изотермическое сечение при 1000 °C и принципиально изменена схема реакций. В частности, впервые установлены фазовые равновесия с участием фазы Sm₅Co₁₉. Определено, что соединения Sm₂(Fe,Co)₁₇, Sm(Fe,Co)₃ и Sm(Fe,Co)₂ образуют непрерывные ряды твердых растворов. Экспериментально установлено, что SmCo₅, Sm₅Co₁₉, Sm₂Co₇ демонстрируют ограниченную растворимость Fe.

7 Впервые методом калориметрии сброса и растворения экспериментально определены энтальпии образования при 298,15 К соединений Ho₂Co₁₇, Er₂Co₁₇, Tb₂Co₇ и HoFe₃. По результатам экспериментов и анализа литературных данных определено достоверное значение энтальпии образования интерметаллида Tb₂Co₁₇. Установлено, что энтальпии образования для интерметаллидов P3M₂Co₁₇ становятся более отрицательными в ряду лантаноидов от Tb до Er .

Список использованных источников

- [1] K.H.J. Buschow, Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals, Rep. Prog. Phys. 40 (1977) 1179–1256. https://doi.org/10.1088/0034-4885/40/10/002.
- [2] S. Liu, Sm–Co high-temperature permanent magnet materials, Chinese Physics B 28 (2019) 017501.
- [3] J.M.D. Coey, Perspective and prospects for rare earth permanent magnets, Engineering 6 (2020) 119–131.
- [4] J.-C.G. Bunzli, V.K. Pecharsky, Handbook on the physics and chemistry of rare earths: including actinides, Elsevier, 2016. https://books.google.com/books?hl=ru&lr=&id=T05ODAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=HAND-BOOK+ON+THE+PHYSICS+AND+CHEMIS-TRY+OF+RARE+EARTHS&ots=2c041Lsieb&sig=oPW3pozCtZR3fWU6V-62UioY4jI (accessed January 15, 2025).
- [5] S. Tsunashima, Magneto-optical recording, Journal of Physics D: Applied Physics 34 (2001) R87.
- [6] M. Nakayama, T. Kai, N. Shimomura, M. Amano, E. Kitagawa, T. Nagase, M. Yoshikawa, T. Kishi, S. Ikegawa, H. Yoda, Spin transfer switching in TbCoFe/CoFeB/MgO/CoFeB/TbCoFe magnetic tunnel junctions with perpendicular magnetic anisotropy, Journal of Applied Physics 103 (2008) 07A710. https://doi.org/10.1063/1.2838335.
- [7] H. Ohmori, T. Hatori, S. Nakagawa, Perpendicular magnetic tunnel junction with tunneling magnetoresistance ratio of 64% using MgO (100) barrier layer prepared at room temperature, Journal of Applied Physics 103 (2008) 07A911. https://doi.org/10.1063/1.2840016.
- [8] C.-M. Lee, L.-X. Ye, T.-H. Hsieh, C.-Y. Huang, T.-H. Wu, Magnetic properties of TbFeCo-based perpendicular magnetic tunnel junctions, Journal of Applied Physics 107 (2010) 09C712. https://doi.org/10.1063/1.3358593.
- [9] T. Honda, K.I. Arai, M. Yamaguchi, Fabrication of magnetostrictive actuators using rare-earth (Tb,Sm)-Fe thin films (invited), Journal of Applied Physics 76 (1994) 6994–6999. https://doi.org/10.1063/1.358067.
- [10] Y. Torii, H. Wakiwaka, T. Kiyomiya, Y. Matsuo, Y. Yamada, M. Makimura, Tb–Fe–Co giant magnetostrictive thin film and its application to force sensor, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 861–864. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.11.395.
- [11] I.S. Tereshina, N.V. Kudrevatykh, L.A. Ivanov, G.A. Politova, E.A. Tereshina, D. Gorbunov, M. Doerr, K. Rogacki, Magnetic Properties of the Nanocrystalline Nd-Ho-Fe-Co-B Alloy at Low Temperatures: The Influence of Time and Annealing, J. of Materi Eng and Perform 26 (2017) 4676–4680. https://doi.org/10.1007/s11665-017-2952-8.
- [12] S.V. Veselova, I.S. Tereshina, V.N. Verbetsky, K.V. Zakharov, V.B. Tverskoy, A.N. Vasil'ev, The Influence of Interstitial and Substitutional Atoms on the Magnetic Properties of Sm2Fe17 Compound, Tech. Phys. Lett. 47 (2021) 624–627. https://doi.org/10.1134/S1063785021060274.
- [13] Gschneidner et al, Recent developments in magnetocaloric materials, Reports on Progress in Physics 68 (2005) 1479.
- [14] X. Zheng, B. Zhang, Y. Li, H. Wu, H. Zhang, J. Zhang, S. Wang, Q. Huang, B. Shen, Large magnetocaloric effect in Er12Co7 compound and the enhancement of δTFWHM by Ho-substitution, Journal of Alloys and Compounds 680 (2016) 617–622.
- [15] Zheng et al, Giant magnetocaloric effect in Ho12Co7, Ap. Ph. Let. 102 (2013). https://pubs.aip.org/aip/apt/article/102/2/022421/974833 (accessed January 29, 2025).
- [16] Q.Y. Dong, J. Chen, X.Q. Zhang, X.Q. Zheng, J.R. Sun, B.G. Shen, Magnetic phase transition and magnetocaloric effect in Dy12Co7 compound, Journal of Applied Physics 114 (2013). https://pubs.aip.org/aip/jap/article/114/17/173911/378933 (accessed January 29, 2025).
- [17] Z. Zheng, X. Zhong, H. Yu, Z. Liu, D. Zeng, Magnetic phase transitions and magnetocaloric properties of (Gd12-xTbx) Co7 alloys, Journal of Applied Physics 109 (2011).
- [18] L. Liang, T. Ma, C. Wu, P. Zhang, X. Liu, M. Yan, Coercivity enhancement of Dy-free Nd–Fe–B sintered magnets by intergranular adding Ho63. 4Fe36. 6 alloy, J. Magn. Mat. 397 (2016) 139–144.
- [19] T. Song, X. Tang, W. Yin, J. Ju, Z. Wang, Q. Liu, Y. Tang, R. Chen, A. Yan, Magnetic properties improvement of hot-deformed Nd–Fe–B permanent magnets by Pr–Cu eutectic pre-diffusion process, Acta Materialia 174 (2019) 332–341. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.065.
- [20] K. Otogawa, K. Takagi, T. Asahi, Consolidation of Sm2Fe17N3 magnets with Sm-based eutectic alloy binder, Journal of Alloys and Compounds 746 (2018) 19–26.

- [21] K.H.J. Buschow, Hydrogen absorption in intermetallic compounds, Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 6 (1984) 1–111.
- [22] M. Balli, D. Fruchart, D. Gignoux, A study of magnetism and magnetocaloric effect in Ho1-xTbxCo2 compounds, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 314 (2007) 16–20.
- [23] V.B. Chzhan, I.S. Tereshina, A.Y. Karpenkov, E.A. Tereshina-Chitrova, Persistent values of magnetocaloric effect in the multicomponent Laves phase compounds with varied composition, Acta Materialia 154 (2018) 303–310.
- [24] A. Navrotsky, W. Lee, A. Mielewczyk-Gryn, S.V. Ushakov, A. Anderko, H. Wu, R.E. Riman, Thermodynamics of solid phases containing rare earth oxides, The Journal of Chemical Thermodynamics 88 (2015) 126–141.
- [25] I.A. Bajenova, A.V. Guskov, P.G. Gagarin, A.V. Khvan, K.S. Gavrichev, Experimental determination of the enthalpy of formation of the pyrochlore rare-earth hafnates, Journal of the American Ceramic Society 106 (2023) 3777–3791.
- [26] I. Ohnuma, H. Enoki, O. Ikeda, R. Kainuma, H. Ohtani, B. Sundman, K. Ishida, Phase equilibria in the Fe–Co binary system, Acta Materialia 50 (2002) 379–393. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00337-8.
- [27] T.B. Massalski, H. Okamoto, P.R. Subramanian, L. Kacprzak, Binary alloy phase diagrams, 2nd, ASM International 3 (1990) 2874–2876.
- [28] K.H.J. Buschow, The samarium-iron system, J. Com Met. 25 (1971) 131–134.
- [29] X.L. Chen, J. Wang, T.L. Chen, X.D. Lin, M.H. Rong, G.H. Rao, H.Y. Zhou, Thermodynamic reassessment of the Fe-Gd and Fe-Sm binary systems, Calphad 58 (2017) 151–159.
- [30] V.V. Berezutskii, M.I. Ivanov, Mixing enthalpies in samarium–transition metal melts, Powder Metall Met Ceram 48 (2009) 454–461. https://doi.org/10.1007/s11106-009-9144-5.
- [31] M. Zinkevich, N. Mattern, A. Handstein, O. Gutfleisch, Thermodynamics of Fe–Sm, Fe–H, and H–Sm systems and its application to the hydrogen–disproportionation–desorption–recombination (HDDR) process for the system Fe17Sm2–H2, Journal of Alloys and Compounds 339 (2002) 118–139.
- [32] S.V. Meschel, P. Nash, Q.N. Gao, J.C. Wang, Y. Du, The standard enthalpies of formation of some binary intermetallic compounds of lanthanide—iron systems by high temperature direct synthesis calorimetry, JALCOM 554 (2013) 232–239.
- [33] B. Predel, O. Madelung, Fe-Sm (Iron-Samarium): Datasheet from Landolt-Börnstein Group IV Physical Chemistry · Volume 5E: "Dy-Er Fr-Mo" in SpringerMaterials (https://doi.org/10.1007/10474837 1341), (n.d.). https://doi.org/10.1007/10474837 1341.
- [34] M.P. Dariel, J.T. Holthuis, M.R. Pickus, The terbium-iron phase diagram, Journal of the Less Common Metals 45 (1976) 91–101. https://doi.org/10.1016/0022-5088(76)90200-9.
- [35] I.G. Orlova, A.A. Eliseev, G.E. Chuprikov, F. Rukk, Tb-Fe system, Zh. Neorg. Khim.;(USSR) 22 (1977). https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/6697244 (accessed February 19, 2025).
- [36] J.L. Chen, G.H. Wu, D.Q. Zhao, S.X. Gao, W.S. Zhan, Y.X. Li, J.P. Qu, G.Z. Xu, Single-crystal growth and phase diagram of Tb2Fe17 compound, Journal of Crystal Growth 222 (2001) 779–785. https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00997-0.
- [37] M.H. Rong, X.L. Chen, J. Wang, G.H. Rao, H.Y. Zhou, Thermodynamic re-assessment of the FeDy and Fe-Tb binary systems, Calphad 59 (2017) 154–163.
- [38] K.H.J. Buschow, THE CRYSTAL STRUCTURES OF THE RARE-E'ARTH COMPOUNDS OF, (1966).
- [39] C.M. Gilmore, F.E. Wang, Note on the structure of TbFe2 and TbFe3, Acta Crystallographica 23 (1967) 177–179.
- [40] H. Oesterreicher, Structural studies on materials from TbFe3 to Tb2Fe17 with aluminium substitution for iron, Journal of the Less Common Metals 40 (1975) 207–219.
- [41] P. Villars, L.D. Calvert, Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic compounds, American Society for Metals, Materials Park, OH 44073 (1991).
- [42] Roe et al, The Fe-Ho binary system, Met. Tr. 1 (1970) 2565–2568. https://doi.org/10.1007/BF03038385.
- [43] K. Nassau, L.V. Cherry, W.E. Wallace, Intermetallic compounds between lanthanons and transition metals of the first long period: I—preparation, existence and structural studies, Journal of Physics and Chemistry of Solids 16 (1960) 123–130.
- [44] T.J. O'Keefe, G.J. Roe, W.J. James, X-ray investigation of the iron-holmium system, Journal of the Less Common Metals 15 (1968) 357–360.

- [45] D.J. Germano, Heat Capacity and Thermodynamic Functions of the RFe2 Compounds (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tin, Lu) over the Temperature Region 8 to 300 K, (n.d.).
- [46] D.J. Germano, R.A. Butera, Heat capacity of, and crystal-field effects in, the R Fe 2 intermetallic compounds (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu), Phys. Rev. B 24 (1981) 3912–3927. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.24.3912.
- [47] D. Gozzi, M. Iervolino, A. Latini, Thermodynamics of Fe-Rich Intermetallics along the Rare Earth Series, J. Chem. Eng. Data 52 (2007) 2350–2358. https://doi.org/10.1021/je7003353.
- [48] S. Kardellass, C. Servant, N. Selhaoui, A. Iddaoudi, M. Ait Amar, L. Bouirden, A thermodynamic assessment of the Iron+Holmium phase diagram, The Journal of Chemical Thermodynamics 74 (2014) 78–84. https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.11.037.
- [49] Konar et al, Critical Systematic Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Fe-RE System, JPED 38 (2017) 509–542. https://doi.org/10.1007/s11669-017-0546-7.
- [50] L. Xu, J. Wang, S. Li, X.L. Chen, M.H. Rong, G.H. Rao, H.Y. Zhou, Thermodynamic re-assessment of the Fe-Tm and Fe-Ho binary systems, Calphad 66 (2019) 101646. https://doi.org/10.1016/j.calphad.2019.101646.
- [51] K.H.J. Buschow, A.S. Van der Goot, Intermetallic compounds in the system samarium-cobalt, Journal of the Less Common Metals 14 (1968) 323–328.
- [52] K.H.J. Buschow, F.J.A. Den Broeder, The Co-rich regions of the samarium-cobalt and gadolinium-cobalt phase diagrams, Journal of the Less Com Metals 33 (1973) 191–201.
- [53] Y. Khan, A contribution to the Sm–Co phase diagram, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 30 (1974) 861–864.
- [54] K.L. Williams, R.W. Bartlett, P.J. Jorgensen, Contribution to the samarium-cobalt phase diagram, Journal of the Less Common Metals 37 (1974) 174–176.
- [55] W.Q. Ge, C.H. Wu, Y.C. Chuang, Reinvestigation of the Sm Co Binary System, International Journal of Materials Research 84 (1993) 165–169. https://doi.org/10.1515/ijmr-1993-840306.
- [56] L. Cataldo, A. Lefevre, F. Ducret, M.-T. Cohen-Adad, C. Allibert, N. Valignat, Binary system SmCo: revision of the phase diagram in the Co rich field, Journal of Alloys and Compounds 241 (1996) 216–223.
- [57] M.F. Campos, F.J.G. Landgraf, Remarks on the Co-rich region of the Co-Sm diagram, JPE 21 (2000) 443–446. https://doi.org/10.1361/105497100770339617.
- [58] Y. Yuan, S. Delsante, J. Yi, G. Borzone, A revision of the Sm-rich region of the Sm-Co system, JALCOM 508 (2010) 309–314.
- [59] X. Su, W. Zhang, G. Liu, Z. Du, A thermodynamic assessment of the Co–Sm system, Journal of Alloys and Compounds 267 (1998) 149–153.
- [60] Y. Yuan, J. Yi, G. Borzone, A. Watson, Thermodynamic modeling of the Co–Sm system, Calphad 35 (2011) 416–420.
- [61] H. Okamoto, Co-Sm (Cobalt-Samarium), J. Phase Equilib. Diffus. 32 (2011) 165–166. https://doi.org/10.1007/s11669-010-9836-z.
- [62] A. Lefevre, M.T. Cohen-Adad, B.F. Mentzen, Structural effect of Zr substitution in the Sm2Co17 phase, Journal of Alloys and Compounds 256 (1997) 207–212.
- [63] Y. Khan, Über die Konstitution der R-T-Systeme (R=Lanthanide und Yttrium, T=Eisen, Kobalt und Nickel), International Journal of Materials Research 65 (1974) 489–495. https://doi.org/10.1515/ijmr-1974-650706.
- [64] J.-M. Moreau, D. Paccard, The monoclinic crystal structure of R5Co2 (R= Pr, Nd, Sm) with the Mn5C2 structure type, Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 32 (1976) 1654–1657.
- [65] H. Okamoto, T.B. Massalski, Binary alloy phase diagrams, ASM International, Materials Park, OH, USA 12 (1990) 3528–3531.
- [66] Iu.V. Fartushna, M.V. Bulanova, Prediction of the Rem-Fe-Co Phase Diagrams in Melting-Crystallization Region, Powder Metall Met Ceram 61 (2022) 77–106. https://doi.org/10.1007/s11106-022-00297-7.
- [67] W. Ostertag, K.L. Strnat, Rare earth cobalt compounds with the A2B17 structure, Acta Crystallographica 21 (1966) 560–565.
- [68] J.S. Brett, G.L. Kehl, TECHNICAL NOTES Intermediate Phases with the Cu,Ca Structure S. E. Haszko, (n.d.).
- [69] W. Ostertag, THE CRYSTAL STRUCTURE OF E&o7 AND OTHER RARE EARTH-COBALT, (1967).

- [70] K.H.J. Buschow, Rare earth cobalt intermetallic compounds, in: Rare Earth Elements, 1970. https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:2008870 (accessed February 19, 2025).
- [71] A.E. Dwight, The unit-cell constants of some PuNi3-type compounds, Acta Crystallogr B Struct Crystallogr Cryst Chem 24 (1968) 1395–1396. https://doi.org/10.1107/S056774086800436X.
- [72] I.R. Harris, R.C. Mansey, G.V. Raynor, Rare earth intermediate phases: III. The cubic laves phases formed with aluminium and cobalt, Journal of the Less Common Metals 9 (1965) 270–280.
- [73] P. Villars, K. Cenzual, TbCo2 (T = 150 K) Crystal Structure: Datasheet from "PAULING FILE Multinaries Edition 2022" in SpringerMaterials (https://materials.springer.com/isp/crystallo-graphic/docs/sd_1538663), (n.d.). https://materials.springer.com/isp/crystallo-graphic/docs/sd_1538663.
- [74] R. Lemaire, J. Schweizer, J. Yakinthos, Structure Cristalline des Composes Intermetalliques T4Co3 (T= Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er et Tm), Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry 25 (1969) 710–713.
- [75] W. Adams, R12C07 Compounds with R=Gd, Tb, Dy, Ho, Er, (n.d.).
- [76] K.H.J. Buschow, A.S. Van Der Goot, The crystal structure of rare-earth cobalt compounds of the type R3Co, Journal of the Less Common Metals 18 (1969) 309–311. https://doi.org/10.1016/0022-5088(69)90169-6.
- [77] G. Schneider, E.-T. Henig, H.L. Lukas, G. Petzow, Phase relations in the samarium-poor Sm-Co-Fe system, J. Less Com.Met. 110 (1985) 159–170.
- [78] V. Raghavan, Co-Fe-Sm (Cobalt-Iron-Samarium), in: Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys. Part 6, Ind. Inst. Metals Calcutta, 1992: pp. 645–54.
- [79] P.E.A. Turchi, P.A. Soderlind, A.I. Landa, V. Lordi, A.P. Perron, Ab initio studies and thermodynamic assessment of rare earth-based alloys, in: CALPHAD XLIV International Conference, 2015, 2015. https://www.researchgate.net/profile/Alexander-Landa/publication/277558628_Ab_initio_Studies_and_Thermodynamic_Assessment_of_Rare_Earth-based_Alloys/links/556ce78108aec226830549f7/Ab-initio-Studies-and-Thermodynamic-Assessment-of-Rare-Earth-based-Alloys.pdf (accessed February 19, 2025).
- [80] S. Atiq, Constitution and magnetic properties of iron-cobalt based alloys containing gadolinium and terbium, PhD Thesis, University of London, 1990.
- [81] J. Schott, F. Sommer, Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of cobalt and nickel with dysprosium, erbium and gadolinium, Journal of the Less Common Metals 119 (1986) 307–317.
- [82] C. Colinet, A. Pasturel, K.H.J. Buschow, Study of the enthalpies of formation in the Gd-(Fe, Co, Pd, Pt) systems, Metall Trans A 18 (1987) 903–907. https://doi.org/10.1007/BF02646931.
- [83] F. Meyer-Liautaud et al, Enthalpies of formation of Sm-Co alloys in the composition range 10–22 at.% Sm, Journal of the Less Common Metals 127 (1987) 243–250.
- [84] S. Norgren, F. Hodaj, C. Colinet, P. Azay, Experimental investigation on the enthalpies of formation of the DyFe2, DyFe3, Dy2Fe17, ErFe2, and ErFe3 intermetallic compounds, Metall Mater Trans A 29 (1998) 1367–1374. https://doi.org/10.1007/s11661-998-0351-3.
- [85] W. Kraus, G. Nolze, POWDERCELL, Rev. 1.8 a, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin (1996).
- [86] G. Uriano, Standard Reference Material 720 Synthetic Sapphire (α-Al2O3), National Bureau of Standards Certificate (1982).
- [87] I. Bajenova, J. Shakirova, A. Khvan, V. Cheverikin, E. Zanaeva, Experimental investigation of the phase equilibria in the Tb-Co and Tb-Co-Fe systems and magnetic properties of phases, Mat. T. Com. 32 (2022) 103960.
- [88] I. Fartushna, I. Bajenova, J. Shakirova, A. Khvan, V. Cheverikin, E. Zanaeva, A. Kondratiev, Experimental investigation of the phase equilibria in Co–Fe-Sm system with special attention to the effect of Fe substitution in structure and magnetic properties of intermetallic phases, Intermetallics 143 (2022) 107502.
- [89] I. Bajenova, J. Shakirova, A. Khvan, V. Cheverikin, Experimental Investigation of Phase Equilibria in Fe–Ho System, Russ. J. Phys. Chem. 96 (2022) 2591–2597. https://doi.org/10.1134/S0036024422120056.
- [90] Y.C. Chuang, C.H. Wu, T.C. Li, S.C. Chang, L. Kao, Structure and magnetic properties of Ho2Co17- xMx pseudobinary compounds, Journal of the Less Common Metals 96 (1984) 183–189.
- [91] B.Y. Khan, The Crystal Structures of R2Co17Intermetallie Compounds, (n.d.).

- [92] P. Gomozov, Enthalpies of Formation of Intermetallic Compounds With the CsCl Structure(CoTi, CoZr, CoAl, NiTi), Russ. J. Phys. Chem. 60 (1986) 1122–1124.
- [93] C. Colinet, A. Pasturel, A. Percheron-Guegan, J.C. Achard, Enthalpies of formation and hydrogenation of La (Ni (1- x) Cox) 5 compounds, Journal of the Less Common Metals 134 (1987) 109–122.
- [94] Y.U.V. Zasypalov, O. Kiselev, The Enthalpies of Formation of Intermetallic Compounds CoTi sub 1–x Al sub x and TiNi sub 1–x Co sub x(0<= x<= 1), in: Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1986: pp. 158–161.
- [95] J.C. Mathieu, B. Jounel, P. Desré, E. Bonnier, Thermodynamics of nuclear materials, International Atomic Energy Agency 1 (1968) 75.
- [96] S. Kek, C. Rzyman, F. Sommer, Determination of the enthalpy of formation of ternary Ni3Al-based alloys, An. Fis. Ser. B 86 (1990) 31–38.
- [97] M.P. Antony, R. Babu, C.K. Mathews, U.V. Raju, Enthalpies of formation of UNi5, UNi2 and UFe2 by solution calorimetry, Journal of Nuclear Materials 223 (1995) 213–217.
- [98] N. Saadi, M. Harmelin, B. Legendre, Determination of the formation enthalpy of crystalline and quasicrystalline phases of the Al-Cu-Fe system by solution calorimetry, Journal de Chimie Physique 90 (1993) 355–366.
- [99] D. Labroche, O. Dugne, J. Rogez, New thermodynamic measurements in the U-fe system, (2001). https://www.osti.gov/etdeweb/biblio/20248947 (accessed February 22, 2025).
- [100] C. Colinet, A. Pasturel, K.H.J. Buschow, Molar enthalpies of formation of LnAl2 compounds, The Journal of Chemical Thermodynamics 17 (1985) 1133–1139.
- [101] F. Sommer, M. Keita, Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium, Journal of the Less Common Metals 136 (1987) 95–99.
- [102] C. Colinet, A. Pasturel, Electronic structure and enthalpies of formation of Gd (Ni, Co, Fe) 2 compounds, Journal of the Less Common Metals 119 (1986) 167–174.
- [103] A. Khvan, M. Mardani, I. Fartushna, E. Syutkin, V. Cheverikin, A. Dinsdale, An experimental investigation of the thermodynamic properties of β-Fe17Ce2, Fe2Ce, and ternary Fe13. 1-11.0 Mn3. 9-6.0 Ce2 (τ1) intermetallic phases, Thermochimica Acta 672 (2019) 1–8.
- [104] C. Colinet, A. Pasturel, A data base for enthalpies of formation of transition rare-earth metal alloys, Calphad 11 (1987) 323–334.

Приложение 1. Системы Tb-Co и Tb-Co-Fe

Пути кристаллизации. температуры ликвидуса и солидуса и фазовый состав исследованных образцов систем Tb-Co и Tb-Co-Fe

Таблица п. 1.1 – Фазовый состав литых сплавов Тb-Со и химический состав фаз по данным МРСА

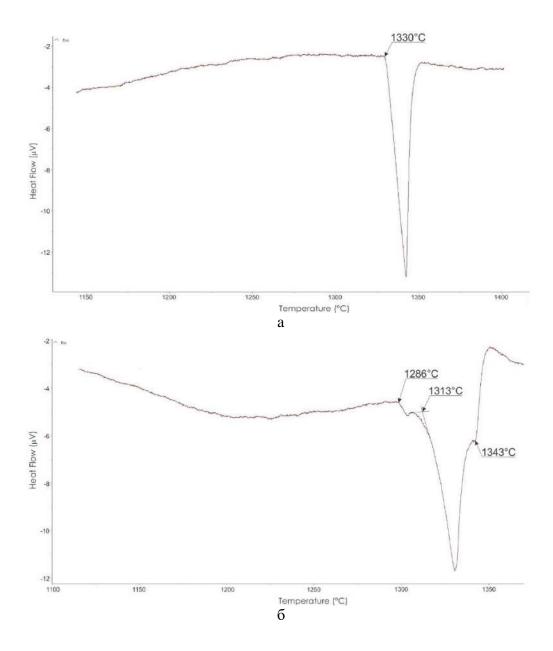
	Со	став сп.	пава. ат	.%	Путь кристаллизации /	Данные М	ІРСА. ат.%)
№	номина	альный	измер	енный	фазовый состав	Фаза	Tb	Co
	Tb	Co	Tb	Co	фазовый состав			
						(aCo)	0.1±0.1	99.9±0.1
						Tb_2Co_{17}	9.9±0.1	90.1±0.1
1	7	93	7.0	93.0	L → эвтектика ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	эвтектика	7.0	93.0
						$((\alpha Co) + Tb_2 Co_{17})$	6.8	93.2
						((aco)+102co1/)	6.9	93.1
2	10	90	9.7	90.3	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_{17}}^1 \rightarrow ((\alpha Co) + Tb_2Co_{17})$	Tb_2Co_{17}	9.9±0.1	90.1±0.1
						Tb_2Co_{17}	11.5±0.1	88.5±0.1
3	10.5	89.5	10.4	89.6	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_{17}} \rightarrow ((\alpha Co) + Tb_2Co_{17})$	эвтектика	7.0	93.0
						$((\alpha Co)+Tb_2Co_{17})$	7.0	93.0
4	16	84	_	_	$L \to \textbf{Tb}_2\textbf{Co}_{17} \to \textbf{Tb}\textbf{Co}_5 \to$	_		
Ŀ	10	01			эвтектика (TbCo ₅ +Tb ₂ Co ₇)		-	-
5	17	83	17.0	83.0	$L \rightarrow \mathbf{TbCo_5} \rightarrow \mathrm{Tb_2Co_7}$	TbCo ₅	15.7±0.2	84.3±0.2
	17	05	17.0	03.0		Tb_2Co_7	21.7±0.2	78.3±0.2
6	20	80	20.0	80.0	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_7} \rightarrow \mathbf{TbCo_5} \rightarrow$	TbCo ₅	16.3±0.1	83.7±0.1
	20	00	20.0	00.0	эвтектика (TbCo ₅ +Tb ₂ Co ₇)	Tb_2Co_7	22.1±0.1	77.9±0.1
7	22.2	77.8	22.7	77.3	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_7} \rightarrow \mathbf{TbCo_5}$	TbCo ₅	16.4±0.2	83.6±0.2
	22.2	77.0	22.7	77.5	102007 7 10003	Tb_2Co_7	22.0±0.1	78.0±0.1
8	24	76	24.5	75.5	$L \rightarrow \mathbf{TbCo_3} \rightarrow \mathrm{Tb_2Co_7}$	TbCo ₃	24.6±0.1	75.4±0.1
						Tb_2Co_7	22.3±0.2	77.7±0.2
9	25	75	25.0	75.0	$L \rightarrow TbCo_3$	TbCo ₃	24.8±0.1	75.2±0.1
						TbCo ₃	25.3±0.1	74.7±0.1
10	35	65	34.6	65.4	$L \rightarrow \mathbf{TbCo_3} \rightarrow \mathbf{TbCo_2} \rightarrow$	$TbCo_2$	33.6±0.1	66.4±0.1
10		00	0	001.	эвтектика ($TbCo_2+Tb_{12}Co_7$)	эвтектика	63.0	37.0
						$(TbCo_2+Tb_{12}Co_7)$		
						TbCo ₃	25.4±0.1	74.6±0.1
						TbCo ₂	33.6±0.2	66.4±0.2
11	36	64	36.0	64.0	$L \rightarrow \mathbf{TbCo_3} \rightarrow \mathbf{TbCo_2} \rightarrow$		63.2	36.8
1.1		0.	20.0	0.10	эвтектика ($TbCo_2+Tb_{12}Co_7$)	эвтектика	62.4	37.6
						$(TbCo_2+Tb_{12}Co_7)$	63.0	37.0
							62.9	37.1
12	62.5	37.5	63.1	36.9	$L \rightarrow \mathbf{Tb_{12}Co_7} \rightarrow \mathrm{Tb_4Co_3}^2$	$Tb_{12}Co_7$	63.7±0.2	36.3±0.2
	02.0	37.0	03.1	30.7	1 151207 1 104003	Tb_4Co_3	55.7±0.2	44.3±0.2
13	70	30	69.6	30.4	$L \rightarrow Tb_3Co \rightarrow Tb_{12}Co_7$	Tb ₃ Co	75.1±0.4	24.9±0.4
						Tb ₁₂ Co ₇	63.8±0.4	36.2±0.4
14	75	25	-	-	$L \rightarrow Tb_3Co$	Tb ₃ Co	75.4±0.2	24.6±0.2
15	80	20	78.9	21.1	$L \rightarrow (\alpha Tb) \rightarrow Tb_3Co \rightarrow$	(aTb)	75.9±0.2	24.1±0.2
	00	20	, 0.,	21.1	эвтектика ((αTb)+Tb ₃ Co)	Tb ₃ Co	100.0±0.0	0.0 ± 0.0

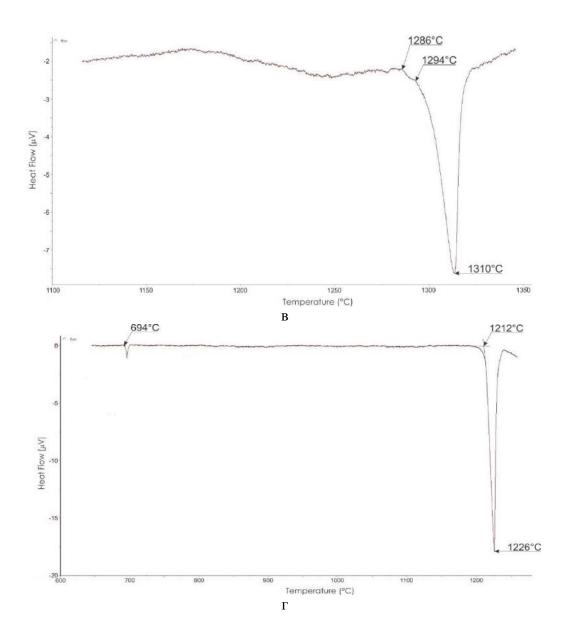
¹ жирным шрифтом показана первичная фаза; ² образуется в твердом состоянии

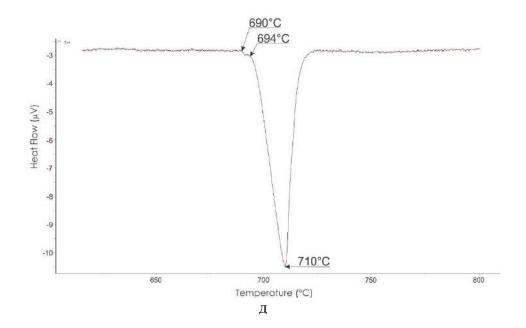
Таблица п.1.2. – Температуры фазовых превращений в системе Тb-Co

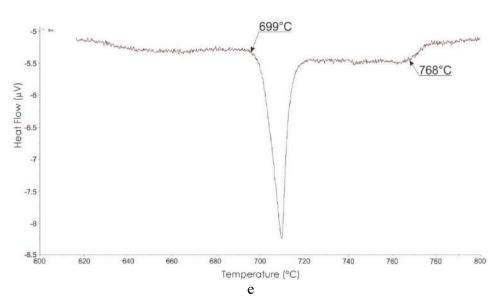
(Сплав.	ат.%		Температура. °С												
					Инвариантная реакция											
No	Tb	Co	Ликвидус	L ≓ (αCo)	r m c	L+Tb ₂ Co ₁₇	L ≓ TbCo ₅	L+TbCo ₃		L+TbCo ₃	L ≓ TbCo ₂	L+Tb ₃ Co	T 771 G	L ≓ (αTb)	Tb ₁₂ Co ₇ +TbCo ₂	
				$+Tb_2Co_{17}$	$L \rightleftharpoons Tb_2Co_{17}$	≠TbCo ₅	$+Tb_2Co_7$	$\rightleftarrows Tb_2Co_7$	L ≓ TbCo ₃	≠TbCo ₂	$+Tb_{12}Co_7$	≠Tb ₁₂ Co ₇	L ≓ Tb₃Co	+Tb ₃ Co	≠Tb ₄ Co ₃	
1	7	93	-	1330	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
2	10	90	1348	1329	-	-	-	-	-	-	-	-	-	ı	-	
3	10.5	89.5	-	ī	1347	-	-	-	-	-	-	-	-	ı	-	
4	16	84	1342	-	-	1313	1286	-	-	-	-	-	-	-	-	
6	20	80	-	-	-	-	1285		-	-	-	-	-	-	-	
7	22.2	77.8	1310	-	-	-	1286	1294	-	-	-	-	-	-	-	
8	24.5	75.5	1311	-	-	-	-	1293	-	-	-	-	-	-	-	
9	25	75	-	-	-	-	-	-	1312	-	-	-	-	-	-	
10	35	65	1226	-	-	-	-	-	-	1212	694	-	-	-	-	
12	62.5	37.5	710	-	-	-	-	-	-	-	694	-	-	-	690	
13	70	30	768	-	-	-	-		-	-	-	699	-	-	-	
14	75	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	698	-	-	-	
15	80	20	827	ī	-	-	-	-	-	-	-	-	812	806	-	
	Среднее ¹		1330±1	1347	1313	1286±1	1294±1	1312	1212	694±0	699±1	812	806	690		

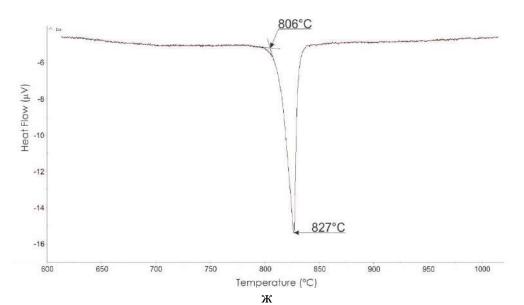
¹ Среднеквадратическое отклонение











a — Co-7%Tb; б — Co-16%Tb; в — Co-22.2%Tb; Γ — Co-36%Tb; μ — Co-62.5%Tb; е — Co-70%Tb; ж — Co-80%Tb Рисунок п.1.1 — Кривые ДТА литых сплавов системы Tb-Co. 5 °C / мин

Таблица п.1.3 – Фазовый состав изученных сплавов системы Tb-Co-Fe

(Сплав. ат.%		%	Температура. °С		Потте уменують тупивания		Фазовый состав	
No	Fe	Co	Tb	Ликвидус	Солидус	Путь кристаллизации	солидус	при 1200 °C	при 1000 °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	73	7	20	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2}(\mathbf{Fe.Co})_{17}^1 \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_6Fe_{23}$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_6Fe_{23}$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$
2	10	65	25	1290	1273	$L \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \mathbf{Tb}_2\mathbf{Co}_7$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_2Co_7$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_2Co$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_2Co$
3	10	60	30	1274	1193	$L \rightarrow Tb(Fe.Co)_3 \rightarrow Tb(Fe.Co)_2 \rightarrow$ эвтектика ($Tb(Fe.Co)_2 + Tb_{12}Co_7$)	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb(Fe.Co)_2$	L + Tb(Fe.Co) ₃	Tb(Fe.Co) ₃ +Tb(Fe.Co) ₂
4	30	50	20	-	1240	$L \to Tb_2(Fe.Co)_{17} \to$ эвтектика ($Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$) \to эвтектика ($Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_2$)	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3 + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17}+Tb(Fe.Co)_3$	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃
5	35	35	30	1242	1165	$L \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 + \mathbf{Tb}_{12}\mathbf{Co}_7$)	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb(Fe.Co)_2$	L + Tb(Fe.Co) ₃	Tb(Fe.Co) ₃ +Tb(Fe.Co) ₂
6	25	35	40	1194	734	$L \rightarrow Tb(Fe.Co)_2 \rightarrow Tb_3Co$	$Tb(Fe.Co)_2 + Tb_3Co$	-	-
7	5	35	60	-	695	$L \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow \mathrm{Tb}_3\mathrm{Co} \rightarrow \mathrm{Tb}_{12}\mathrm{Co}_7 \rightarrow$ эвтектика (Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₁₂ Co ₇)	$Tb(Fe.Co)_2 + Tb_{12}Co_7 + Tb_3Co$	-	-
8	10	20	70	837↓²	754	$L \rightarrow \mathbf{Tb_3Co} \rightarrow $ эвтектика ($\mathbf{Tb(Fe.Co)_2} + \mathbf{Tb_3Co}$)	(αTb)+Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₃ Co	-	-
9	72.5	7.5	20	1279	1224	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2}(\mathbf{Fe.Co})_{17} \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$
10	62.5	7.5	30	1210	1152	$L \rightarrow Tb(Fe.Co)_3 \rightarrow Tb(Fe.Co)_2 \rightarrow$ эвтектика ((α Tb)+Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₃ Co)	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb(Fe.Co)_2$	L + Tb(Fe.Co) ₃	Tb(Fe.Co) ₃ +Tb(Fe.Co) ₂
11	20	60	20	-	-	$L \to Tb_2Co_7 \to Tb_2(Fe.Co)_{17} \to$ эвтектика ($Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$)	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
12	35	45	20	1255	1238	$L \rightarrow$ эвтектика ($Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3$)	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3$	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃	$Tb_2(Fe.Co)_{17}+Tb(Fe.Co)_3$
13	25	55	20	1269	1242	$L \to Tb_2Co_7 \to Tb_2(Fe.Co)_{17} \to $ эвтектика $(Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7) \to $ эвтектика $(Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_2)$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7 + Tb(Fe.Co)_3$	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃
14	15	65	20	1280	1256	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_7} \rightarrow$ эвтектика ($\mathbf{TbCo_5} + \mathbf{Tb_2Co_7}$)	$TbCo_5 + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
15	45	50	5	1421	1311	$L \rightarrow (\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) \rightarrow$ эвтектика $((\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17})$	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17}$	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17}$	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17}$
16	10	70	20	=	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2Co_7} \rightarrow$ эвтектика ($\mathbf{TbCo_5} + \mathbf{Tb_2Co_7}$)	$TbCo_5 + Tb_2Co_7$	$TbCo_5 + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
17	15	15	70	-	754	$L \rightarrow$ эвтектика ((α Tb) + Tb(Fe.Co) ₂ + Tb ₃ Co)	$(\alpha Tb)+Tb(Fe.Co)_2+Tb_3Co$	-	-
			20	-	-	$L \rightarrow Tb_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Tb(Fe.Co)_3$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb_6Fe_{23}$
19	55	25	20	-	-	$L \rightarrow Tb_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Tb(Fe.Co)_3$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb(Fe.Co)_3$	$Tb_2(Fe.Co)_{17}+Tb(Fe.Co)_3$	$Tb_2(Fe.Co)_{17}+Tb(Fe.Co)_3$
20	30	55	15	-	-	$L \rightarrow Tb_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
21	27.5	57.5	15	-	-	$L \rightarrow Tb_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
22	65	7	28	-	-	L \rightarrow Tb (Fe.Co) ₃ \rightarrow Tb (Fe.Co) ₂ \rightarrow эвт. ((α Tb+Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₃ Co)	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb(Fe.Co)_2$	-	-
23	20	65	15	-	-	$L \rightarrow Tb_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow TbCo_5 \rightarrow Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5 + Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$	-
24	15	70	15	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2}(\mathbf{Fe.Co})_{17} \rightarrow \mathbf{TbCo}_5 \rightarrow \mathbf{Tb}_2\mathbf{Co}_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + Tb_2Co_7$
25	10	75	15	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb_2}(\mathbf{Fe.Co})_{17} \rightarrow \mathbf{TbCo}_5 \rightarrow \mathbf{Tb}_2\mathbf{Co}_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$

26	5	80	15	-	-	$L \rightarrow \mathbf{TbCo}_5 \rightarrow Tb_2Co_7$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$	$Tb_2(Fe.Co)_{17} + TbCo_5$
27	73	2	25	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb_6Fe_{23}} \rightarrow \mathbf{Tb(Fe.Co)_3} \rightarrow \mathbf{Tb(Fe.Co)_2}$	$Tb(Fe.Co)_3 + Tb(Fe.Co)_2$	-	-
28	15	15	70	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow $ эвтектика $((\alpha Tb) + Tb(\mathbf{Fe.Co})_2 + Tb_3\mathbf{Co})$	(αTb)+Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₃ Co	=	-

 $[\]frac{1}{2}$ жирным шрифтом показана первичная фаза; $\frac{2}{2}$ — данные ДТА при охлаждении

Таблица п.1.4 – Химический состав фаз системы Tb-Co-Fe по данным MPCA

				в. ат.%			Термо-	Ланные М	MPCA. ат.	%	
$N_{\underline{0}}$	HOM	иналы	ный	изм	иеренн	ый	обработка	данные 1	vii C/1. a1.	,	
	Fe	Co	Tb	Fe	Co	Tb	оориоотки	Фаза	Fe	Co	Tb
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	73	7	20	72.9	7.1	20.0	литой	-	-	-	-
				9.3	66.3	24.4	литой	Tb(Fe.Co) ₃	7.9±0.3	66.6±0.2	25.5±0.2
2	10	65	25	9.3	00.5	24.4		Tb_2Co_7	14.8	62.2	23.0
	10	05	23	8.5	66.7	24.8	1200 °C /	Tb(Fe.Co) ₃	8.0±0.1	67.3±0.2	24.7±0.1
				0.5	00.7	24.0	100 ч	Tb_2Co_7	9.5±0.4	67.9±0.1	22.6±0.3
3	10	60	30	8.8	61.1	30.1	литой	Tb(Fe.Co) ₃	10.4	64.3	25.3
3	10	00	30	0.0	01.1	30.1	литои	Tb(Fe.Co) ₂	7.9	58.4	33.7
							_	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	38.3±0.2		11.4 ± 0.4
4	30	50	20	28.0	52.4	19.6	литой	Tb_2Co_7	24.0±0.1	53.7±0.1	22.3±0.2
								Tb(Fe.Co) ₃	23.0	51.7±0.3	25.3±0.8
							_	Tb(Fe.Co) ₃	36.5±0.1	37.9±0.2	25.6±0.3
5	35	35	30	33.0	37.8	29.2	литой	Tb(Fe.Co) ₂	27.8±0.3	38.4±0.3	33.8±0.1
)	33	33	30	33.0	37.0	27.2	литои	эвтектика	1.0	36.2	62.8
								$(Tb(Fe.Co)_2+Tb_{12}Co_7)$			
6	25	35	40	23.3	36.8	39.9	литой	Tb(Fe.Co) ₂	28.3±0.4		33.7±0.3
	23	33	10	23.3	30.0	37.7	литон	Tb ₃ Co	1.0	23.8	75.2
							_	Tb(Fe.Co) ₂	20.6	44.5	33.9
7	5	35	60	5.3	34.5	60.2	литой	$Tb_{12}Co_7$	1.5±0.1	34.0±0.5	64.5±0.4
								Tb ₃ Co	0.6	24.2	75.2
							_	Tb ₃ Co	2.8	21.8	75.4
8	10	20	70	9.5	20.8	69.7	литой	Tb(Fe.Co) ₂	52.8	13.4	33.8
	10	20	70	7.5	20.0	07.7	литон	эвтектика	11.0	20.9	68.1
								$(Tb(Fe.Co)_2+Tb_3Co)$	10.9	20.6	68.5
				71.2	8.6	20.2	литой	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	82.2±0.1	6.9±0.1	10.9±0.1
				71.2	0.0	20.2	литон	Tb(Fe.Co) ₃	64.1±0.1	11.4±0.1	24.5±0.1
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	82.4±0.1	6.6±0.1	11.0±0.2
9	72.5	7.5	20	70.6	9.0	20.4	100 ч	Tb_6Fe_{23}	70.5±0.8	8.4±0.3	21.1±0.5
	12.5	7.5	20					Tb(Fe.Co) ₃	63.7±0.2	11.1±0.2	25.2±0.1
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	83.5±0.1	5.8±0.1	10.7±0.1
				72.5	8.0	19.5	100 ч +	Tb_6Fe_{23}	72.3±0.1	7.0±0.4	20.7±0.5
							1000°С/1 м	Tb(Fe.Co) ₃	65.6±0.1	9.8±0.1	24.6±0.1
10	62.5	7.5	30	62.6	7.1	30.3	литой	Tb(Fe.Co) ₃	67.9±0.2	6.6±0.1	25.5±0.2
10	02.3	1.5	30	02.0	/.1	30.3	JIHIOH	$Tb(Fe.Co)_2$	58.6	7.8	33.6

Таблица п.1.4. – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
				19.5	60.3	20.2		$\mathrm{Tb_{2}Co_{7}}$	17.2	60.4	22.4
				19.5	60.3	20.2	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	28.4±0.2	60.0±0.1	11.6±0.1
11	20	60	20				1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	31.8±0.1	57.5±0.1	10.7±0.1
				21.0	59.2	19.8	100 ч + 1000 °С / 1 м	Tb_2Co_7	17.3±0.1	60.4±0.2	22.3±0.1
								$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	45.1±0.2	43.6±0.2	11.6±0.1
				33.6	46.1	20.3	литой	Tb(Fe.Co) ₃	26.8±0.2	47.7±0.6	25.5±0.4
				33.0	40.1	20.5	ЛИТОИ	эвтектика (Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃)	32.3	47.3	20.4
12	35	45	20	33.3	46.0	20.7	1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	45.3	43.4	11.3
				33.3	40.0	20.7	100 ч	Tb(Fe.Co) ₃	26.1	48.5	25.4
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	47.8±0.1	41.3±0.1	10.9±0.1
				34.5	45.8	19.7	100 ч + 1000 °С / 1 м	Tb(Fe.Co) ₃	27.5±0.2	47.7±0.3	24.8±0.1
								$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	34.8±0.5	53.7±0.7	11.5±0.1
				22.9	56.7	20.4	литой	$\mathrm{Tb_{2}Co_{7}}$	19.9±0.5	57.3±0.4	22.8±0.1
								Tb(Fe.Co) ₃	20.5±0.6	54.2±0.8	25.3±0.3
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	34.8±0.2	53.9±0.1	11.3±0.3
13	25	55	20	22.9	57.0	20.1	1200 С/	$\mathrm{Tb_{2}Co_{7}}$	20.0±0.1		22.5±0.2
								Tb(Fe.Co) ₃	18.7±0.2	56.3±0.2	25.0 ± 0.1
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	35.7±0.6	53.0±0.2	11.3±0.4
				24.0	55.9	20.1	100 ч + 1000 °С / 1 м	Tb(Fe.Co) ₃	18.0	57.0	25.0
				13.0	66.5	20.5	литой	$TbCo_5$			15.6±0.1
				13.0	00.5	20.3		$\mathrm{Tb_{2}Co_{7}}$		66.3±0.8	
				13.2	67.0	19.8	1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	22.5±0.2		11.1±0.7
14	15	65	20	13.2	07.0	17.0	100 ч	$\mathrm{Tb_{2}Co_{7}}$	10.7±0.1	66.7±0.4	22.6±0.5
							1200 °C /	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	24.3±0.2	65.0±0.1	10.7±0.1
				14.9	64.8	20.3	100 ч + 1000 °С / 1 м	Tb_2Co_7	12.2±0.3	65.4±0.4	22.4±0.1
								(αCo.γFe)	50.0±0.1		0.3 ± 0.1
				43.6	51.4	5.0	литой	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$		36.1±0.1	10.6±0.1
				43.0	31.4	5.0	литои	эвтектика	44.0	50.8	5.2
								$((\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17})$	41.6	51.8	6.6
15	45	50	5	42.9	51.6	5.5	1200 °C /	(αCo.γFe)	50.5	49.1	0.4
				72.7	31.0	3.3	100 ч	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	45.5	53.9	10.6
							1200 °C /	(αCo.γFe)	52.9±0.1	47.0±0.1	0.1 ± 0.1
				45.3	50.1	4.6	100 ч + 1000 °С / 1 м	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	36.6±0.5	52.9±0.2	10.5±0.3

Таблица п.1.4 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
-								TbCo ₅	11.2±0.1	72.9±0.3	15.9±0.3
				9.0	70.4	20.6	литой	Tb ₂ Co ₇	8.2	69.5	22.3
							1200 °C /	TbCo ₅	12.9	71.3	15.8
16	10	70	20	9.2	70.5	20.3	100 ч	Tb ₂ Co ₇	8.0	69.9	22.1
							1200 °C /	TbCo ₅	17.3	71.4	11.3
				10.3	69.2	20.5	100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ Co ₇	8.6±0.6	69.6±0.2	21.8±0.3
17	15	15	70	-	1	1	литой	эвтектика ((α Tb) + Tb(Fe.Co) ₂ + Tb ₃ Co)	14.9	15.4	69.8
18	77.5	2.5	20	74.3	4.4	21.3	литой	-	-	-	-
19	55	25	20	51.7	27.3	21.0	литой	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	64.4±0.1	23.7±0.2	11.0±0.2
19			20	31.7				Tb(Fe.Co) ₃	45.1±0.3	29.5±0.2	25.4±0.1
20	30	55	15	27.0	57.4	15.6	литой	-	-	-	-
21	27.5	57.5	15	23.8	59.1	17.1	литой	$Tb_2(Fe.Co)_{17}$	29.1±0.2	59.8±0.1	11.1±0.1
								Tb_2Co_7	16.4±0.2	60.6±0.2	23.0±0.1
22	65	7	28	64.7	7.6	27.7	литой	-	-	-	-
								$Tb_2(Fe.Co)_{17}$		63.0±0.3	
23	20	65	15	20.7	64.4	14.9	литой	TbCo ₅		64.9±0.2	14.7±0.1
								Tb_2Co_7		62.4±0.2	22.2±0.1
								$Tb_2(Fe.Co)_{17}$		71.1±0.2	10.9±0.2
24	15	70	15	15.9	70.0	14.1	литой	TbCo ₅		69.9±0.2	14.9±0.1
								Tb_2Co_7	11.3±0.2	66.7±0.2	21.9±0.1
26	5	80	15	5.5	78.1	16.4	литой	TbCo ₅	5.5±0.1	79.0±0.3	15.5±0.2
				0.0	, 0.1	1011	7111 1011	Tb_2Co_7	4.7±0.1	73.4±0.2	21.9±0.1
				72.7	1.5	25.8	литой	Tb(Fe.Co) ₂	65.8	1.7	32.5
27	73	2	25	, 2.,	1.5	23.0	mion	Tb(Fe.Co) ₃	73.5	1.8	24.7
2,	13	2	23	72.9	2.0	25.1	после ДТА	Tb_6Fe_{23}	77.8±0.2	1.7±0.1	20.5±0.2
				, 2.,	2.0	25.1	поспедти	Tb(Fe.Co) ₃	74.9±0.2	2.2±0.1	24.9±0.2
								$Tb(Fe.Co)_2$	53.1	13.8	34.1
28	13	15	68	-	-	ı	литой	эвтектика ((α Tb) + Tb(Fe.Co) ₂ + Tb ₃ Co)	15.1	14.7	70.2

Таблица п.1.5 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Тb-Co-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки. Å	Примечание	Ссылка
1	2	3	4	5
(δFe)	W, cI2-Im-3m	a = 2.9315	при >1394 °C	[27]
(γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a =3.6467	при >912 °C	[27]
(αFe)	W, cI2-Im-3m	a = 2.8665	при 25 °C	[27]
(εFe)	Mg, hP2-P6 ₃ /mmc	a = 2.468, c = 3.96	при 25 °C, >13 ГПа	[27]
(βTb)	W, cI2-Im-3m	a = 4.02	при >1289 °C	[27]
(aTb)	Mg, <i>hP2-P6₃/mmc</i>	a = 3.6055, c = 5.6966	при 25 °C	[27]
(aCo)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a = 3.5447	при >422 °C	[27]
(εCo)	Mg, <i>hP</i> 2- <i>P</i> 6₃/ <i>mmc</i>	a = 2.5071, c = 4.0686	при 25 °C	[27]
		a = 2.8504	29-75 ат.% Fe	[41]
α' . Fe _{1-x} Co _x	CsCl, <i>cP2-Pm-3m</i>	a = 2.8606	Fe-50%Co-5%Tb (№15),	$\mathcal{L}P^1$
			литой	
βTb_2Fe_{17}	Th_2Ni_{17} , $hP38-P6_3/mmc$	a = 8.467, c = 8.309	-	[38]
$\alpha Tb_2 Fe_{17}$	$Zn_{17}Th_2$, $hR57-R-3m$	a = 8.49, c = 12.42	-	[38]
Tb_6Fe_{23}	Th ₆ Mn ₂₃ , <i>cF</i> 116- <i>Fm</i> -3 <i>m</i>	a = 12.07	-	[34]
		a = 5.11(2), c = 24.42(8)	-	[39]
TbFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.135, c = 24.62	-	[40]
		a = 5.139, c = 24.610	-	[34]
TbFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.40	-	[39]
βTb_2Co_{17}	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.348, c = 8.125	-	[38]
αTb_2Co_{17}	$Zn_{17}Th_2$, $hR57-R-3m$	a = 8.344, c = 12.19	-	[38]
	Th_2Ni_{17} ,	a = 8.4208,	Fe-50%Co-5%Tb (№15).	ДР
	hP38-P6 ₃ /mmc	c = 8.2675	литой	
		a = 8.4133,	Fe-60%Co-20%Tb (№11).	ДР
		c = 12.2604	литой	
Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇		a = 8.4312,	Fe-55%Co-20%Tb (№13).	ДР
102(16.00)]7	$Zn_{17}Th_2$,	c = 12.2831	литой	
	hR57-R-3m	a = 8.4501,	Fe-45%Co-20%Tb (№12).	ДР
		c = 12.3221	литой	
		a = 8.5128,	Fe-7.5%Co-20%Tb (№9).	ДР
		c = 12.4018	литой	

Таблица п.1. – Продолжение

т аолица п	– продолжение			
1	2	3	4	5
		a = 4.947, c = 3.982	-	[68]
TbCo ₅	CaCu ₅ , hP6-P6/mmm	a = 4.9433, c = 3.9735	Со-17%ТЬ, литой	ДР
10005	CaCus, ni o-i o/minin	a = 4.9206, c = 4.0527	Fe-65%Co-20%Tb (№14),	ДР
			литой	
		a = 5.002, c = 36.21	-	[69]
		a = 5.0023, c = 36.2118	Со-17%Ть, литой	ДР
		a = 5.0266,	Fe-65%Co-20%Tb (№14),	πр
Th Ca	C4 Ca	c = 36.2468	литой	ДР
Tb ₂ Co ₇	Gd_2Co_7 , $hR54-R-3m$	a = 5.0379,	Fe-60%Co-20%Tb (№11),	ДР
		c = 36.2615	литой	
		a = 5.0438,	Fe-55%Co-20%Tb (№13),	ДР
		c = 36.2687	литой	
ThCa	D. N: 1-D26 D 2	a = 5.0156(3), c = 24.424(1)	-	[71]
TbCo ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 5.0144, c = 24.4044	Со-25%ТЬ, литой	ДР
		a = 5.0511,	Fe-55%Co-20%Tb (№13),	ДР
		c = 24.4707	литой	
Th(Ea Ca)	D., N.: 1. D.2 (D. 2	a = 5.0674,	Fe-45%Co-20%Tb (№12),	ДР
Tb(Fe.Co) ₃	PuNi ₃ , <i>hR</i> 36- <i>R</i> -3 <i>m</i>	c = 24.4912	литой	
		a = 5.1252,	Fe-7.5%Co-20%Tb (№9),	ДР
		c = 24.5928	литой	
TbCo ₂	MgCu ₂ , <i>cF</i> 24- <i>Fd</i> -3 <i>m</i>	a = 7.1952	800 °С, 3 д	[72]
		7.2061	Fe-35%Co-30%Tb (№5),	ДР
Th (E. C.)	M-C F24 F12	a = 7.2961	литой	
Tb(Fe.Co) ₂	$MgCu_2$, $cF24$ - Fd - $3m$	7.2599	Fe-20%Co-70%Tb (№8),	ДР
		a = 7.3588	литой	
Tb ₄ Co ₃	Ho ₆ Co _{4.5} , hP22-P6 ₃ /m	a = 11.514, c = 4.007	-	[74]
	Ho ₁₂ Co _{7,}	a = 8.39(5), b = 11.32(5),		[75]
$Tb_{12}Co_7$	$mP38-P2_{1}/c$	$c = 13.97(5), \beta = 138.8$	-	[75]
		a = 6.985, b = 9.380,		[76]
TTI C		c = 6.250	-	[76]
Tb ₃ Co	Fe₃C, <i>oP</i> 16- <i>Pnma</i>	a = 7.0024, b = 9.3993,	Fe-20%Co-70%Tb (№8),	πъ
		c = 6.2578	литой	ДР
		L	l .	

<u>ДР – результаты данной работы</u>

Приложение 2. Системы Sm-Co и Sm-Co-Fe

Пути кристаллизации. температуры ликвидуса и солидуса и фазовый состав исследованных образцов систем Sm-Co. Sm-Fe-Co

Таблица п.2.1 – Химический состав фаз литых сплавов системы Sm-Co по данным MPCA

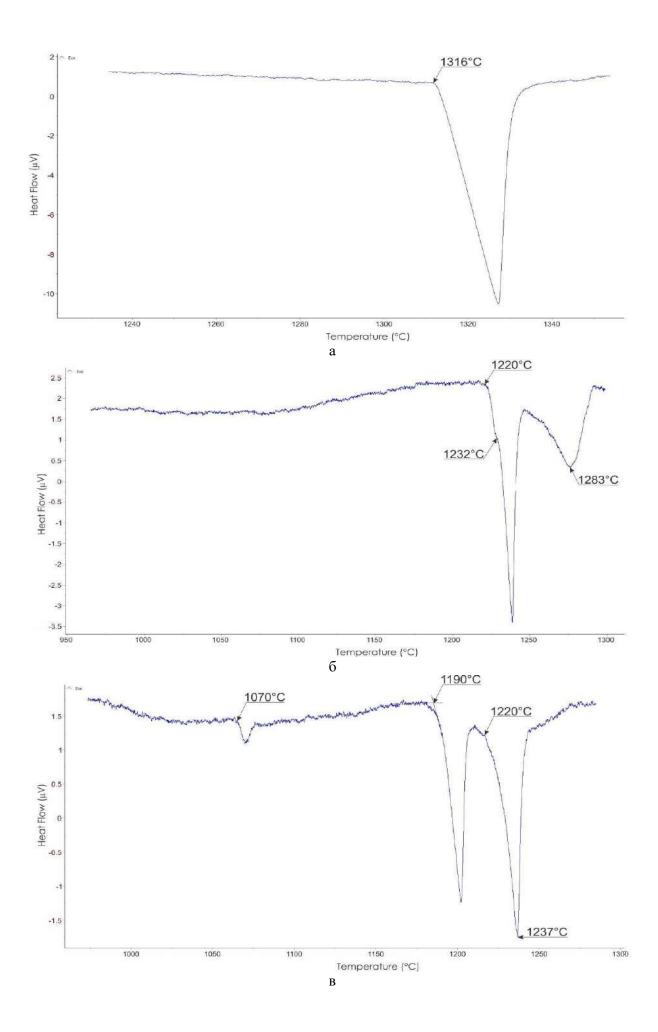
№	Сплав. % (ат.) номинальный измеренный			тав фаз литых сплавов си Путь кристаллизации	Данные МРСА			
	номин	альный	измере	енный		Фаза	Sm	Co
	Sm	Co	Sm	Co				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6	94	6.0	94.0	$L \rightarrow (\alpha Co)^1 \rightarrow Sm_2Co_{17}$	(αCo)	0.5±0.1	99.5±0.1
						Sm ₂ Co ₁₇	10.7±0.1	89.3±0.1
2	7.5	92.5	7.4	92.6	$L \rightarrow (\alpha Co) \rightarrow Sm_2Co_{17} \rightarrow$	(αCo)	0.6	99.4
					эвтектика ((Co)+Sm ₂ Co ₁₇)	Sm ₂ Co ₁₇	10.8±0.1	89.2±0.1
3	9	91	8.9	91.1	$L \rightarrow$ эвтектика	эвтектика	8.8	91.2
					$((Co) + Sm_2Co_{17})$	((Co) +		
						Sm_2Co_{17})	9.0	91.0
							8.9	91.1
4	9.5	90.5	9.7	90.3	$L \rightarrow Sm_2Co_{17} \rightarrow$	Sm ₂ Co ₁₇	10.8±0.1	89.2±0.1
					эвтектика	эвтектика	9.1	90.9
						$((Co)+Sm_2Co_1$		
						7)		<u> </u>
5	11.5	88.5	11.4	88.6	$L \to Sm_2Co_{17} \to SmCo_5$	Sm ₂ Co ₁₇	11.3±0.1	88.7±0.1
						SmCo ₅	14.4±0.1	85.6±0.1
6	11.7	88.3	11.8	88.2	$L \rightarrow Sm_2Co_{17} \rightarrow SmCo_5$	Sm ₂ Co ₁₇	11.5±0.1	88.5±0.1
						SmCo ₅	14.4±0.1	85.6±0.1
5	14	86	13.9	86.1	$L \rightarrow Sm_2Co_{17} \rightarrow SmCo_5$	Sm ₂ Co ₁₇	11.7±0.1	88.3±0.1
						SmCo ₅	15.3±0.1	84.7±0.1
6	19	81	19.2	80.8	$L \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_5Co_{19} \rightarrow$	SmCo ₅	17.3	82.7
					$Sm_2Co_7 \rightarrow SmCo_3 \rightarrow$	Sm ₅ Co ₁₉	21.7±0.1	78.3±0.1
					SmCo ₂	Sm ₂ Co ₇	23.5±0.2	76.5±0.2
						SmCo ₃	25.1	74.9
						SmCo ₂	34.0	66.0
7	20.5	79.5	20.4	79.6	$L \rightarrow \mathbf{SmCo_5} \rightarrow \mathrm{Sm_5Co_{19}} \rightarrow$	SmCo ₅	16.6	83.4
					$Sm_2Co_7 \rightarrow SmCo_3 \rightarrow$	Sm ₅ Co ₁₉	20.8	79.2
					SmCo ₂	Sm ₂ Co ₇	22.2	77.8
						SmCo ₃	25.0	75.0
8	20.7	79.3	20.7	79.3	$L \rightarrow \mathbf{SmCo}_5 \rightarrow \mathbf{Sm}_5\mathbf{Co}_{19} \rightarrow$	SmCo ₅	17.2±0.1	82.8±0.1
					$Sm_2Co_7 \rightarrow SmCo_3 \rightarrow$	Sm ₅ Co ₁₉	21.4±0.2	78.6±0.2
					$SmCo_2$	Sm ₂ Co ₇	22.7±0.1	77.3±0.1 74.6±0.1
9	22.5	77.5	22.6	77.4	$L \rightarrow \mathbf{SmCo}_5 \rightarrow \mathbf{Sm}_5\mathbf{Co}_{19} \rightarrow$	SmCo ₃	25.4±0.1 17.1	74.6±0.1 82.9
9	22.3	11.5	22.0	//.4	$Sm_2Co_7 \rightarrow SmCo_3 \rightarrow$	SmCo ₅ Sm ₂ Co ₇	22.5±0.1	77.5±0.1
					SmCo ₂	SmCo ₃	25.1±0.1	74.9±0.1
					Sinces	SmCo ₂	33.4	66.6
10	25	75	24.9	75.1	$L \rightarrow Sm_5Co_{19} \rightarrow Sm_2Co_7$	Sm ₂ Co ₇	22.3±0.1	77.7±0.1
					$\rightarrow SmCo_3 \rightarrow SmCo_2$	SmCo ₃	25.3±0.1	74.7±0.1
						SmCo ₂	33.3±0.1	66.7±0.1
11	25.5	74.5	25.7	74.3	$L \rightarrow Sm_5Co_{19} \rightarrow Sm_2Co_7$	Sm ₂ Co ₇	22.7±0.2	77.3±0.2
					$\rightarrow SmCo_3 \rightarrow SmCo_2$	SmCo ₃	25.5±0.2	74.5±0.2
					_	SmCo ₂	33.7	66.3
12	30	70	30.1	69.9	$L \rightarrow SmCo_3 \rightarrow SmCo_2 \rightarrow$	SmCo ₃	25.1±0.1	74.9±0.1
		1			эвтектика (SmCo ₂ +	SmCo ₂	33.5±0.1	66.5±0.1
		1			Sm ₅ Co ₂)	эвтектика	63.3	36.7
						(SmCo ₂ +Sm ₅		
						Co ₂)		

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	40	60	39.9	60.1	$L \rightarrow SmCo_2 \rightarrow$ эвтектика (SmCo ₂ +	SmCo ₂	33.2	66.8
					Sm ₅ Co ₂)	эвтектика (SmCo ₂ +Sm ₅ Co ₂)	62.3	37.7
14	65	35	66.4	33.6	$L \rightarrow Sm_5Co_2 \rightarrow$ эвтектика (SmCo ₂ +	Sm ₅ Co ₂	71.4	28.6
					Sm ₅ Co ₂)	эвтектика	62.8	37.2
					2 3 2 3 2 7	$(SmCo_2 +$	62.3	37.7
						Sm_5Co_2)		
15	67	33	68.1	31.9	$L \rightarrow Sm_5Co_2 \rightarrow$ эвтектика (SmCo ₂ +	Sm ₅ Co ₂	71.3±0.1	28.7±0.1
					Sm_5Co_2)	эвтектика	63.2	36.8
					3 - 2)	$(SmCo_2 +$		
						Sm ₅ Co ₂)		
16	68	32	68.7	31.3	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow Sm_5Co_2$	Sm ₃ Co	75.0±0.1	25.0±0.1
					\rightarrow эвтектика (SmCo ₂ +	Sm ₅ Co ₂	71.2±0.1	28.8±0.1
					$Sm_5Co_2)$	эвтектика	63.5	36.2
						(SmCo ₂ +		
						Sm ₅ Co ₂)		
17	70	30	70.8	28.2	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow Sm_5Co_2$	Sm ₃ Co	75.1±0.2	24.9±0.1
					\rightarrow эвтектика (SmCo ₂ +	Sm ₅ Co ₂	70.8	29.2
					Sm ₅ Co ₂)	эвтектика	63.5	36.5
						(SmCo ₂ +	63.4	36.1
						Sm ₅ Co ₂)	05.4	30.1
18	80	20	80.3	19.7	$L \rightarrow$ эвтектика ((γ Sm) +	эвтектика	80.3	19.7
					Sm ₃ Co)	((γSm) + Sm ₃ Co)	80.2	19.6
19	82	18	82.8	17.2	$L \rightarrow (\mathbf{Sm}) \rightarrow \mathrm{Sm}_3\mathrm{Co} \rightarrow$	(Sm)	100.0	0.0
					эвтектика ((γ Sm) + Sm ₃ Co)	Sm ₃ Co	75.1±0.1	24.9±0.1
						эвтектика	80.1	19.9
						((ySm) +	80.3	19.7
						Sm ₃ Co)		
1 жи	оным шр	оифтом 1	показана і	тервичная	фаза		-	•

Таблица п.2.2 – Температуры фазовых превращений в системе Sm-Co

Сплан	з. ат.%		Темпера	тура. °С													
№	Sm	Со	Ликви дус	Нонвариа	нтный эффек	TT											
1				L⇄ (αCo) +SmCo ₅	$\begin{array}{c} L+\\ Sm_2Co_{17}\\ \rightleftarrows SmCo_5 \end{array}$	L+ SmCo ₅ ⇄ Sm ₅ Co ₁₉	L+ Sm5Co ₁₉ ∠Sm ₂ Co ₇	L+Sm ₂ Co ₇ ∠SmCo ₃	L+SmCo ₃ ∠SmCo ₂	L → SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂	L+Sm ₃ Co ≥Sm ₅ Co ₂	L≓(γSm) +Sm₃Co	(γSm) \Z (βSm)+ Sm ₃ Co	(βSm) \to (αSm)+ Sm ₃ Co	$\begin{array}{c} SmCo_5\rightleftarrows\\ Sm_2Co_{17}+S\\ m_5Co_{19} \end{array}$	Други	e
1	6	94	-	1315	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	7.5	92.5	1331	1316	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	9	91	-	1316	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	9.5	90.5	1329	1315	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5	11.5	88.5	1330	-	1315	-	-	-	-	-	-	-	-	-	880	1289	$\begin{array}{c} Sm_2Co_{17} / \\ Sm_2Co1_7 + S \\ mCo_5 \end{array}$
9	20.5	79.5	1283	-	-	1232	1220	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
10	20.7	79.3	1276	-	-	1233	1219	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
11	22.5	77.5	1269	-	-	1232	1220	1190	-	-	-	-	-	-	-	-	-
12	25	75	1237	-	-	-	1218	1191	1071			-	-	-	-	-	-
13	25.5	74.5	1235	-	-	-	1222	1189	1069	-	-	-	-	-	-	-	-
19	70	30	675	-	-	-	-	-	-	586 587	607 608	-	-	-	-	438	(βSm) (αSm)+Sm H_2
20	80	20	689 ² 695	=	-	-	-	-	-	-	-	689 689	679 678	615	-	-	-
Средн	нее			1316±1	1315	1232±1	1220±2	1190±1	1070±1	587±1	608±1	689±1	679±1	615	880	-	-

 ^{1 ↓ –} Данные ДТА при охлаждении.
 2 Курсивом приведены данные ДТА отожженных сплавов.



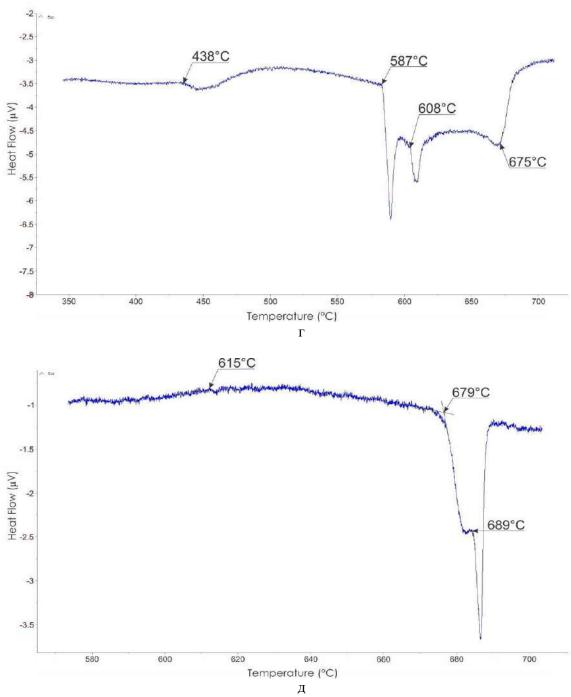


Рисунок п.2.1 — Кривые ДТА литых сплавов системы Co-Sm : a — Co-9%Sm, 5 °C / мин; б — Co -20.5Sm, 5 °C / мин; в — Co-25%Sm, 5 °C / мин; г— Co-70%Sm, 5 °C / мин; д— Co-80%Sm, 1 °C / мин

Таблица п.2.3 – Температуры ликвидуса и солидуса. путь кристаллизации и фазовый состав при температуре солидуса

	в. ат.%	3 10	мперат	Температура	а и солидуса. путь кристаллизации и фазовый состав п Путь кристаллизации	Температура	Фазовый состав при температуре
<u>№</u>	Fe	Co	Sm	ликвидус. °С		солидус. °С	солидус
1	2	3	4	5	6	7	8
1	55	35	10	1301	$L \rightarrow (\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe})^1 \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_3$	-	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$
2	38	55	7	-	$L \rightarrow (\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$	-	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$
3	35	55	10	1306	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow$ эвтектика $((\alpha Co.\gamma Fe) + Sm_2(Fe.Co)_{17})$	-	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$
1	10	83	7	-	$L \rightarrow (\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$	-	$(\alpha \text{Co.}\gamma \text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe.Co})_{17}$
5	70	15	15	1295	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	1054	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm(Fe.Co)_3$
5	45	40	15	1276	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	1114	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm(Fe.Co)_3$
1	40	40	20	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	1120	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm_2Co_7 + Sm(Fe.Co)_3$
	40	45	15	1274	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm_2Co_7$
	37	43	20	1240	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	1122	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm_2Co_7$
0	35	45	20	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm_2Co_7$
1	25	55	20	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + Sm_2Co_7$
2	20	65	15	1291	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	1146	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + SmCo_5 + Sm_2Co_7$
3	20	63	17	1289	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	1146	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + SmCo_5 + Sm_2Co_7$
4	20	64.5	15.5	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm_2(Fe.Co)_{17}} \rightarrow \mathbf{SmCo_5} \rightarrow \mathbf{Sm_2Co_7} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_3}$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + SmCo_5$
5	15	65	20	-	$L \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	-	$SmCo_5 + Sm_2Co_7$
6	15	69.5	15.5	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7$	-	SmCo ₅
7	10	74.5	15.5	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7$	-	SmCo ₅
8	10	74	16	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + SmCo_5$
9	4.5	75.5	20	-	$L \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	1204	$SmCo_5 + Sm_2Co_7$
0	5	75	20	1290↓ ²	$L \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_5Co_{19} \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	1205	$SmCo_5 + Sm_5Co_{19} + Sm_2Co_7$
1	4	75.5	20.5	-	$L \rightarrow \mathbf{SmCo_5} \rightarrow \mathbf{Sm_5Co_{19}} \rightarrow \mathbf{Sm_2Co_7} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_3}$	-	$SmCo_5 + Sm_5Co_{19}$
2	5.5	77.7	16.8	1313	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5$	-	$Sm_2(Fe.Co)_{17} + SmCo_5$
3	5	79	16	-	$L \rightarrow Sm_2(Fe.Co)_{17} \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7$	-	SmCo ₅
4	5	78.5	16.5	-	$L \rightarrow SmCo_5 \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3$	-	SmCo ₅
.5	5	70	25	1272	$L \rightarrow \mathbf{SmCo_5} \rightarrow \mathrm{Sm_5Co_{19}} \rightarrow \mathrm{Sm_2Co_7} \rightarrow \mathrm{Sm(Fe.Co)_3} \rightarrow \mathrm{Sm(Fe.Co)_2}$	1194	$Sm_2Co_7 + Sm(Fe.Co)_3$
6	30	40	30	1132	$L \rightarrow \mathbf{Sm_2(Fe.Co)_{17}} \rightarrow \mathbf{Sm_2Co_7} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_3} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_2}$ \rightarrow эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂)	965	Sm(Fe.Co) ₃ + Sm(Fe.Co) ₂
7	27	43	30	1142	$L \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 + Sm_5Co_2)$ Визектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂) эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂)	970	$Sm(Fe.Co)_3 + Sm(Fe.Co)_2$
8	25	45	30	1151	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow эвтектика (Sm5Co2 + Sm(Fe.Co)2)$	972	$Sm(Fe.Co)_3 + Sm(Fe.Co)_2$
29	20	55	25	-	$L \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2$	-	$Sm(Fe.Co)_3 + Sm(Fe.Co)_2$

1	2	3	4	5	6	7	8
30	10	60	30	1193	$L \rightarrow \mathbf{Sm_2Co_7} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_3} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_2} \rightarrow$ эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂)	-	$Sm(Fe.Co)_3 + Sm(Fe.Co)_2$
31	5	65	30	1189	$L \rightarrow Sm_2Co_7 \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow$ эвтектика $(Sm(Fe.Co)_2 + Sm_5Co_2)$	1036	$Sm(Fe.Co)_3 + Sm(Fe.Co)_2$
32	35	30	35	1107	$L \to Sm_2(Fe.Co)_{17} \to Sm(Fe.Co)_3 \to Sm(Fe.Co)_2 \to$ эвтектика $(Sm_3Co + Sm(Fe.Co)_2)$	632	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
33	30	35	35	1105	$L \to \mathbf{Sm(Fe.Co)_3} \to \mathbf{Sm(Fe.Co)_2} \to $ эвтектика (Sm ₃ Co+Sm(Fe.Co) ₂)	632	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co$
34	45	15	40	-	$L \to \mathbf{Sm(Fe.Co)_3} \to \mathbf{Sm(Fe.Co)_2} \to $ эвтектика $(\mathbf{Sm(Fe.Co)_2} + \mathbf{Sm_3Co})$	-	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
35	45	10	45	-	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_3 \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow Sm_3Co \rightarrow (\gamma Sm)$	-	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
36	25	25	50	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_3} \rightarrow \mathbf{Sm(Fe.Co)_2} \rightarrow$ эвтектика (Sm3Co+Sm(Fe.Co) ₂)	-	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
37	15	40	45	-	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow$ эвтектика $(Sm(Fe.Co)_2 + Sm_5Co_2)$	605	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
38	35	15	50	-	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow Sm_3Co \rightarrow (\gamma Sm)$	630	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
39	25	25	50	-	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow Sm_3Co \rightarrow эвтектика (Sm(Fe.Co)_2+Sm_3Co)$	-	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
40	4.5	35	60.5	621	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow Sm_3Co \rightarrow Sm_5Co_2$	598	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co
41	30	5	65	-	$L \rightarrow Sm(Fe.Co)_2 \rightarrow (\gamma Sm)$	631	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
42	5	30	65	-	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow$ эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co)	597	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co$
43	2	33	65	-	$L \rightarrow Sm_5Co_2 \rightarrow$ эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂)	597	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂
44	2	28	70	-	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow$ эвтектика ($Sm_5Co_2 + Sm(Fe.Co)_2$)	596	Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₅ Co ₂
45	10	15	75	-	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow $ эвтектика $((Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe.Co)_2)$	629	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
46	15	10	75	-	$L \rightarrow (\gamma Sm) \rightarrow$ эвтектика $(Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm))$	630	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
47	14	10	76	-	$L \rightarrow$ эвтектика (Sm(Fe.Co) ₂ + Sm ₃ Co + (γ Sm))	630	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
48	5	20	75	-	$L \rightarrow Sm_3Co \rightarrow$ эвтектика $((\gamma Sm) + Sm_3Co)$	629	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$
49	5	15	80	649	$L \rightarrow (\gamma Sm) \rightarrow Sm_3Co \rightarrow $ эвтектика $((Sm) + Sm_3Co) \rightarrow $ эвтектика $((Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe.Co)_2)$	629	$Sm(Fe.Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma Sm)$

Таблица п 2.4 – Состав фаз системы Sm-Fe-Co по данным MPCA

					систем	иы Sm-		цанным МРСА			
No			лава. ат				Термо-	Данные МРСА	. ат.%		
		иналь			енный	T	обработ		T		ı
	Fe	Co	Sm	Fe	Co	Sm	ка	Фаза	Fe	Co	Sm
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	55	35	10	57.2	33.1	9.7	литой	(αCo.γFe)	73.9±0.3	25.7±0.3	0.4±0.1
								Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	58.0±0.2	30.8±0.2	11.2±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	39.2	35.5	25.3
2	38	55	7	37.3	55.6	7.1	литой	(αCo.γFe)	45.4±0.2	54.1±0.2	0.5±0.1
								Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	32.7±0.4	56.5±0.4	10.8±0.1
3	35	55	10	33.7	56.7	9.6	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	32.8	56.4	10.8
								(αCo.γFe)	44.4	55.1	0.5
								эвтектика	34.1	56.9	9.0
								((αCo.γFe)			
								+			
								$Sm_2(Fe.Co)_{17})$			
							1040°C,	(αCo,γFe)	47.8	51.6	0.6
				33.1	57.0	9.9	100				
							ч+1000°	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	31.0	57.8	11.2
4	10	02	7	11.0	02.2		С, 100 ч	(·· C · ·· E ·)	141.02	95.4.0.2	0.5.0.1
4	10	83	/	11.2	82.2	6.6	литой	(αCo.γFe)	14.1±0.2	85.4±0.2	0.5±0.1
								$Sm_2(Fe.Co)_{17}$	9.3	79.9	10.8
5	70	15	15	68.9	16.9	14.2	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	72.1±0.1	16.3±0.1	11.6±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	54.1±0.1	21.0±0.1	24.9±0.1
								Sm(Fe.Co) ₂	43.8	22.8	33.4
				65.1	18.5	16.4	1100°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	71.4	16.7	11.9
							6 ч	Sm(Co,Fe) ₃	50.3	24.0	25.7
6	45	40	15	45.3	39.2	15.5	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	50.6±0.2	38.3±0.1	11.1±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	34.5±0.2	40.2±0.2	25.3±0.2
	4.0	40	20	40.7	44.5	15.0	, ,	Sm(Fe.Co) ₂	27.2±0.2	40.1±0.2	32.7±0.3
7	40	40	20	40.5	41.7	17.8	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	47.1	41.1	11.8
								Sm(Fe.Co) ₃	32.0	43.1	24.9
				40.0	41.6	10.1	110000	Sm(Fe.Co) ₂	23.4	42.7	33.9
				40.3	41.6	18.1	1100°C,	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	47.5±0.1	40.9±0.1	11.6±0.1
							6 ч	Sm ₂ Co ₇	35.0±0.2	42.6±0.3	22.4±0.1
							10400C	Sm(Fe.Co) ₃	32.6±0.1	42.5±0.3	24.9±0.2
							1040°C,	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	49.6	39.1	11.3
				40.4	42.5	17.1	100 ч+1000°	Sm(Co,Fe) ₃			
							С, 100 ч	Sin(C0,1 C)3	27.8	46.4	25.8
8	40	45	15	39.1	44.9	16.0	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	44.9±0.1	43.9±0.1	11.2±0.1
	+0	'5	1.5	37.1	1 7.7	10.0	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	$Sm_2(\text{Pe.Co})_{17}$ $Sm_2\text{Co}_7$	30.8±0.3	46.5±0.3	22.7±0.2
								Sm(Fe.Co) ₃	28.4±0.6	46.4±0.8	25.2±0.2
								Sm(Fe.Co) ₂	24.7	42.8	32.5
9	37	43	20	34.9	44.4	20.7	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	45.0	43.2	11.8
_]	,			Sm(Fe.Co) ₃	28.3	47.0	24.7
								Sm(Fe.Co) ₂	23.5	43.9	32.6
							1040°C,	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	-	-	-
				24.1	44.0	21.0	100 ч	2(,-)11			
				34.1	44.9	21.0	+1000°C,	Sm(Co,Fe) ₃			
							100 ч		_	_	-
10	35	45	20	34.1	46.4	19.5	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	43.5	45.3	11.2
								Sm ₂ Co ₇	28.5	48.7	22.8
								Sm(Fe.Co) ₃	27.7	47.6	24.7
					<u></u>			Sm(Fe.Co) ₂	24.1	42.4	33.5
							1040°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	45.6	43.3	11.1
				34.7	46.6	18.7	100 ч				
				34.1	70.0	10.7	+1000°C,	Sm(Co,Fe) ₃			
							100 ч		24.7	49.5	25.8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
11	25	55	20	24.1	58.0	17.9	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	30.0	58.4	11.6
								Sm ₂ Co ₇	19.1	58.5	22.4
							<u> </u>	Sm(Fe.Co) ₃	18.6	56.0	25.4
							1040°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	32.0	56.3	11.7
				24.2	57.7	18.1	100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ Co ₇	17.9	59.5	22.6
12	20	65	15	20.6	64.0	15.4	1130 °C.	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	24.8±0.3	63.9±0.2	11.3±0.2
							6 ч	SmCo ₅	20.0±02	64.5±0.3	15.5±0.2
								Sm ₂ Co ₇	16.4±0.3	61.3±0.2	22.3±0.2
13	20	63	17	21.0	62.4	16.6	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	24.5±0.3	63.9±0.2	11.6±0.1
								SmCo ₅	20.1±0.4	64.4±0.3	15.5±0.2
								Sm ₂ Co ₇	16.2±0.3	61.2±0.2	22.6±0.2
								Sm(Fe.Co) ₃ Sm(Fe.Co) ₂	15.5 11.7	58.6 55.4	25.9 32.9
14	20	64.5	15.5	18.9	66.1	15.0	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	21.0	67.7	11.3
17	20	04.5	13.3	10.9	00.1	13.0	литои	SmCo ₅	18.2	66.8	15.0
								Sm ₂ Co ₇	14.3	63.1	22.6
							1040°C,	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	22.5	66.5	11.0
				10.7	66.2	15.0	100	2332(23,23)17			
				18.7	66.3	15.0	ч+1000°	Sm ₂ Co ₇			
							С, 100 ч		11.0	67.0	22.0
15	15	65	20	13.4	66.4	20.2	литой	SmCo ₅	16.0±0.1	69.0±0.1	15.0±0.1
								Sm ₂ Co ₇	12.4±0.3	65.1±0.4	22.5±0.1
							10.400G	Sm(Fe.Co) ₃	12.9±0.1	62.0±0.3	25.1±0.2
							1040°C, 100	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
				13.8	66.2	20.0	ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ Co ₇	_		
16							1040°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	17.3	71.8	10.9
	15	69.5	15.5	13.5	71.0	15.5	100	SmCo ₅	11.6	72.3	16.1
	13	09.3	13.3	13.3	71.0	13.3	ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ Co ₇	8.1	69.7	22.2
17							1040°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
	10	74.5	15.5	9.0	75.5	15.5	100 ч+1000°	SmCo ₅			
18	10	74	16	9.1	75.7	15.2	С, 100 ч литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	10.4±0.1	78.0±0.1	- 11.6±0.1
10	10	/ -	10	7.1	13.1	13.2	JIMIOM	SmCo ₅	9.0±0.1	75.8±0.2	15.2±0.2
								Sm ₂ Co ₇	7.3	70.5	22.2
							1040°C,	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	12.1	76.1	11.8
				8.9	75.9	15.2	100 ч+1000°	SmCo ₅			
10		77	200	- ·	75.1	10.5	С, 100 ч	G G	7.8	75.9	16.3
19	4.	75.5	20	5.4	75.1	19.5	1190 °C.	SmCo ₅	5.6±0.2	77.4±0.2	16.8±0.2
	5						6 ч	Sm ₅ Co ₁₉	5.4±0.1	73.8±0.2	20.8±0.2
								Sm ₂ Co ₇	4.4±0.2	73.2±0.2	22.4±0.2
20	5	75	20	5.6	74.9	19.5	литой	SmCo ₅	5.7±0.1	77.5±0.2	16.8±0.1
								Sm ₂ Co ₇	4.5±0.1	73.0±0.2	22.5±0.2
				5.6	74.0	19.6	1190 °C.	Sm(Fe.Co) ₃	5.3±0.1	69.3±0.1	25.4±0.0
				3.0	74.8	19.0	1190°С. 4 ч	SmCo ₅	6.2±0.1	76.8±0.1	17.0±0.1
								Sm ₂ Co ₇	4.5±0.1	72.7±0.1	22.8±0.1
21							1040°C, 100	SmCo ₅	4.4	79.5	16.1
	4	75.5	20.5	3.5	76.7	19.8	ч+1000° С, 100 ч	Sm ₅ Co ₁₉	3.2	75.6	21.1
								Sm ₂ Co ₇	2.8	75.0	22.2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
22	5.	77.7	16.8	5.7	79.1	15.2	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	6.1±0.2	82.2±0.1	11.7±0.2
	5							SmCo ₅	5.7±0.1	78.5±0.2	15.8±0.1
				6.3	78.5	15.2	1200 °C.	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	7.7±0.1	80.7±0.1	11.6±0.1
							5 ч	SmCo ₅	5.8±0.1	78.9±0.1	15.3±0.1
23	_	70	1.6	4.5	70.0	15.7	1040°C, 100	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
	5	79	16	4.5	79.8	15.7	ч+1000° С, 100 ч	SmCo ₅	-	_	-
24	5	78.5	16.5	4.2	79.4	16.4	литой	SmCo ₅	4.2±0.1	80.2±0.1	15.6±0.1
								Sm ₂ Co ₇	4.6±0.1	73.0±0.2	22.4±0.2
25	5	70	25	5.6	71.3	23.1	литой	SmCo ₅	6.2±0.1	77.2±0.2	16.6±0.1
								Sm ₅ Co ₁₉	5.4±0.1	73.7±0.1	20.9±0.1
								Sm ₂ Co ₇	5.5±0.2	72.3±0.2	22.2±0.1
						1		Sm(Fe.Co) ₃	5.6±0.2	69.3±0.4	25.0±0.3
						1		Sm(Fe.Co) ₂	4.7±0.1	62.4±0.1	32.9±0.1
26	30	40	30	30.1	40.0	29.9	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	50.8±0.5	37.3±0.1	11.9±0.3
						1		Sm(Fe.Co) ₃	34.1±0.4	40.5±0.5	25.4±0.1
								Sm(Fe.Co) ₂	26.3±0.3	39.5±0.3	34.2±0.1
27	27	43	30	27.1	43.0	29.9	литой	Sm ₂ Co ₇	35.0±0.3	42.1±0.4	22.9±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	33.2±0.4	41.2±0.5	25.6±0.1
								Sm(Fe.Co) ₂	23.9±0.3	42.1±0.3	34.0±0.1
								эвтектика	2.3	32.2	65.5
								$(Sm_5Co_2+$			
								Sm(Fe.Co) ₂)			
28	25	45	30	24.4	45.8	29.8	литой	Sm(Fe.Co) ₃	28.2	47.2	24.6
								Sm(Fe.Co) ₂	20.3	45.5	34.1
								эвтектика	2.5	33.0	64.5
								$(Sm_5Co_2+$			
								Sm(Fe.Co) ₂)			
29	20	55	25	19.3	55.4	25.3	литой	Sm ₂ Co ₇	20.4±0.1	57.6±0.1	22.3±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	19.9±0.1	55.2±0.1	24.9±0.1
						<u> </u>		Sm(Fe.Co) ₂	14.9±0.1	51.9±0.1	33.2±0.1
30	10	60	30	10.0	61.4	28.6	литой	Sm ₂ Co ₇	11.2±0.1	65.9±0.1	22.9±0.1
								Sm(Fe.Co)3	11.4±0.5	62.9±0.4	25.7±0.1
								Sm(Fe.Co) ₂	8.8±0.3	57.1±0.2	34.1±0.1
						1		эвтектика	0.8	37.1	62.1
						1		(Sm ₅ Co ₂ +	0.6	34.8	64.6
								Sm(Fe.Co) ₂)	0.6	34.2	65.2
31	5	65	30	5.3	65.2	29.5	литой	Sm ₂ Co ₇	6.3±0.2	70.7±0.2	23.0±0.1
J1		0.5	30] 3.3	03.2	27.3	JINITON	Sm(Fe.Co) ₃	6.2±0.2	68.1±0.4	25.7±0.2
						1		Sm(Fe.Co) ₂	4.8±0.2	61.0±0.2	34.2±0.1
						1		эвтектика	0.6	34.3	65.1
								(Sm ₅ Co ₂ +	0.0	37.3	05.1
								Sm(Fe.Co) ₂)			
	<u> </u>	l			L	1	I	5m(1 c.Co)2)			l

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
32	35	30	35	35.1	31.0	33.9	литой	$Sm_2(Fe,Co)_{17}$	66.7±0.4	21.6±0.6	11.7±0.1
32	33	50	33	33.1	31.0	33.9	21111011	Sm(Fe,Co) ₁ /	44.9±0.5	29.4±0.5	25.7±0.1
								Sm(Fe,Co) ₂	35.3	31.0	33.7
								Sm ₃ Co	1.4±0.2	24.3±0.2	74.4±0.2
33	30	35	35	29.1	36.4	34.5	литой	Sm(Fe,Co) ₃	38.3±0.4	35.9±0.3	25.8±0.1
								Sm(Fe,Co) ₂	29.1±0.5	36.8±0.7	34.1±0.2
34	45	15	40	41.7	16.9	41.4	литой	Sm(Fe,Co) ₃	60.6±0.1	14.3±0.1	25.1±0.1
								Sm(Fe,Co) ₂	50.9±0.1	15.6±0.1	33.5±0.1
								Sm ₃ Co	2.5±0.1	22.7±0.2	74.8±0.2
35	45	10	45	44.3	10.5	45.2	литой	Sm(Fe,Co) ₃	66.7	7.9	25.4
								Sm(Fe,Co) ₂	56.8	8.1	33.4
26	2.5	2.5	50	22.7	26.5	40.0		Sm ₃ Co	4.8	20.7	74.5
36	25	25	50	23.7	26.5	49.8	литой	Sm(Fe,Co) ₃	50.4	24.3	25.3
								Sm(Fe,Co) ₂	39.6	26.7	33.7
37	15	40	45	14.1	37.9	48.0	литой	Sm ₃ Co Sm(Fe,Co) ₂	1.8 24.2±0.1	24.1 41.2±0.1	74.9 34.6±0.1
31	13	40	43	14.1	31.7	40.0	литои	$Sm(Fe,Co)_2$ Sm_5Co_2	0.3±0.1	28.7±0.1	71.0±0.1
				15.5	27.1	47.4	600 0C				
				15.5	37.1	47.4	600°С, 5 ч	Sm(Fe,Co) ₂	22.8	43.0	34.2
20	2.5	1.7	50	20.7	10.5	77.0		Sm ₃ Co	0.5	24.6	74.9
38	35	15	50	30.5	13.7	55.8	литой	Sm(Fe,Co) ₂	55.5±0.1	10.7±0.1	33.8±0.1
								Sm ₃ Co	3.9	21.3	74.8
								(Sm)	0.0±0.0	0.1±0.1	99.9±0.1
				33.6	13.0	53.4	600 °C,	Sm(Fe,Co) ₂	59.7	6.1	34.2
							5 ч	Sm ₃ Co	4.0	20.9	75.1
								(Sm)	0.0±0.0	0.1±0.1	99.9±0.1
39	25	25	50	20.8	25.3	53.9	литой	Sm(Fe,Co) ₂	1.1±0.7	5.1±0.2	3.8±0.5
								Sm ₃ Co	7±0.1	1.4±0.1	1.9±0.1
				22.9	25.2	51.9	600 °C,	Sm(Fe,Co) ₂	40.2	25.5	34.3
							5 ч	Sm ₃ Co	1.0	24.7	74.3
40	4. 5	35	60.5	3.9	35.1	61.0	литой	Sm(Fe,Co) ₂	16.5±0.1	49.4±0.2	34.1±0.2
	3			4.0	33.0	63.0	570°С, 5 ч	Sm(Fe,Co) ₂	12.9±0.3	52.9±0.3	34.2±0.2
							3 4	Sm ₃ Co	0.3±0.2	24.9±0.2	74.9±0.3
41	30	5	65	30.1	5.1	64.8	литой	Sm(Fe,Co) ₂	60.0±0.1	6.1±0.4	33.9±0.3
								Sm ₃ Co	3.1±0.2	21.2±0.2	75.7±0.5
								(γSm)	0.1±0.1	0.0±0.0	99.9±0.1
42	5	30	65	4.4	30.4	65.2	литой	Sm ₃ Co	0.1±0.1	25.2±0.1	74.8±0.1
								эвтектика (Sm ₃ Co+	4.9	29.4	65.7
								Sm(Fe,Co) ₂)	5.0	29.8	65.2
43	2	33	65	1.8	33.5	64.7	литой	Sm ₅ Co ₃	0.4±0.3	28.6±0.1	71.0±0.4
								эвтектика (Sm ₅ Co ₂ +	2.4	34.7	62.9
								Sm(Fe,Co) ₂)	2.3	35.2	62.5
44	2	28	70	1.5	28.3	70.2	литой	Sm ₃ Co	0.4±0.3	24.8±0.2	74.8±0.2
								эвтектика (Sm ₅ Co ₂ +	2.3	34.3	63.4
								Sm(Fe,Co) ₂)	2.5	34.0	63.5

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
45	10	15	75	9.5	15.0	75.5	литой	Sm ₃ Co	4.0±0.1	20.9±0.1	75.1±0.1
								эвтектика	15.2	10.4	74.4
								$((\gamma Sm)+Sm_3Co+Sm(F)$			
								e,Co) ₂)			
46	15	10	75	14.9	10.1	75.0	литой	эвтектика		10.3	74.9
								$((\gamma Sm) + G + G + G)$	14.8		
								Sm ₃ Co+Sm(F e,Co) ₂	15.0	10.0	75.0
								c,co) ₂	13.0	10.0	73.0
47	14	10	46	-	-	-	литой	(ySm)	99.9±0.1	.1±0.1	0.0±0.1
								эвтектика	14.9	10.2	74.9
								$((\gamma Sm) +$	15.1	9.9	75.0
								Sm3Co+Sm(F e,Co) ₂)			
48	5	20	75	5.0	17.5	77.5	литой	Sm ₃ Co	4.0	21.1	74.9
								(γSm)	0.0±0.0	0.0±0.0	100.0±0.
											0
49	5	15	80	5.9	15.5	78.7	литой	Sm ₃ Co	3.4±0.4	20.7±0.1	75.9±0.2
								(γSm)	0.0±0.0	0.0 ± 0.0	100.0±0.
								эвтектика	14.0	10.3	75.7
								$((\gamma Sm) +$	15.4	10.5	74.1
								Sm ₃ Co+Sm(F			
				5.2	12.2	01.6	600 °C	e,Co) ₂)	55.02	60.0.0.2	22 6 10 2
				5.2	13.2	81.6	600°С, 5 ч	Sm(Fe,Co) ₂ Sm ₃ Co	5.5±0.2 2.8±0.2	60.9±0.3 21.4±0.1	33.6±0.2 75.8±0.2
								(γSm)	0.1±0.1	0.3±0.1	99.6±0.1
50							1040°C,	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	39.6	49.0	11.4
	28	52	20	27.1	52.3	20.6	100 ч	Sm ₂ (Co,1'e) ₁₇	23.0	54.8	22.2
	∠0	32	20	2/.1	32.3	20.0	+1000°C	Sm(Co,Fe) ₃			
51							, 100 ч 1040°C,		21.5	53.2	25.3
31	0.	<i>~</i> 4	200	25.3		20.0	10 4 0 С, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
	26	54	20	25.2	54.5	20.3	+1000°C	Sm ₂ Co ₇			
							, 100 ч		-	-	-
52							1040°С, 100 ч	Sm(Co,Fe) ₃	24.9	49.8	25.3
	20	50	30	-	-	-	+1000°C	Sm(Co,Fe) ₂			
							, 100 ч	2111(20,1 0)2	17.0	49.7	33.3
53	85	8	7	85.3	7.8	6.9	1000°C,	(αCo,γFe)	92.6	6.7	0.7
	0.0		,	00.0	,.0	0.7	100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	79.0	9.7	11.3
54	-	89	11	_	90.2	9.8	литой	(αCo,γFe)	-	99.2±0.1	0.8 ± 0.1
					-			$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	-	89.2±0.2	10.8±0.2
55	5	84	11	5.9	83.6	10.5	литой	(αCo,γFe)	9.3 ± 0.1	89.8±0.1	0.9 ± 0.1
<i>E C</i>								$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	5.9 ± 0.2	83.0±0.5	11.1±0.3
56	10	79	11	10.7	78.7	10.6	литой	(αCo,γFe)	16.6±0.1	82.6±0.3	0.8 ± 0.1
57								Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	10.6±0.9	78.5±0.9	10.9±0.1
57	15	74	11	16.3	73.3	10.4	литой	(αCo,γFe)	24.4±0.1	74.9±0.1	0.7±0.1
50							HIMON	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	16.1±0.2	73.2±0.2	10.7±0.2
58	25	64	11	25.9	64.2	9.9	литой	(αCo,γFe)	37.6±0.1	61.6±0.1	0.8±0.1
59							литой	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	23.8	65.4	10.8
29	30	59	11	32.8	57.7	9.5	литои	(αCo,γFe)	45.2±0.4	54.2±0.4	0.6±0.1
							I	$Sm_2(Co,Fe)_{17}$	30.2±0.2	58.8±0.2	11.0±0.1

Таблица п.2.5 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Sm-Fe-Co

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание	Ссылка
(δFe)	W, c12-Im-3m	a = 2.9315	при >1394 °С	[27]
(γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	a =3.6467	при >912 °C	[27]
(αFe)	W, cI2-Im-3m	a = 2.8665	при 25 °C	[27]
(εFe)	Mg, <i>hP2-</i> <i>P63/mmc</i>	a = 2.468, c = 3.96	при 25 °C, >13 ГПа	[27]
(γSm)	W, cI2-Im-3m	-	-	[27]
(βSm)	Mg, hP2-P63/mm	a = 3.6630, c = 5.844	-	[27]
(aSm)	Sm, <i>hR</i> 9- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 3.6290, c = 2.6207	при 25 °C	[27]
(δSm)	αLa, hP4- P63/mm	a = 3.618, c = 11.66	при 25 °C 4.0 ГПа	[27]
(αCo)	Cu, cF4-Fm-3m	a = 3.5447	при >422 °C	[27]
(εCo)	Mg, hP2- P6 ₃ /mmc	a = 2.5071, c = 4.0686	при 25 °C	[27]
α', Fe1-xCox	CsC1, <i>cP2-Pm-3m</i>	a = 2.8504	29 - 75 ат.% Fe	[41]
βSm ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , hP38-P6 ₃ /mmc	a = 8.341, $c = 8.153$	1150 °С, 96 ч	[62]
αSm ₂ Co ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , <i>hR</i> 57- <i>R</i> -3 <i>m</i>	a = 8.400, c = 12.224	1150 °С, 96 ч	[62]
Sm ₂ Fe ₁₇	Zn17Th2, hR57- R-3m	a = 8.570, c = 12.440	-	[28]
Sm ₂ (Fe,Co) ₁₇	Zn17Th2,hR57- R-3m	a = 8.4513(1), c = 12.2930(2)	Fe-65%Co- 15%Sm (№12), 1130°C, 6 ч	ДР
		a = 8.495(1), c = 12.352(3)	Fe-45%Co- 20%Sm (№10), литой	ДР
		a = 8.544(1), c = 12.411(1)	Fe-15%Co- 15%Sm (№5), литой	ДР
SmCo ₅	CaCu6, hP6-P6/mmm	a = 4.995, c = 3.965	богатая Sm часть, литой	[51]

		a = 4.939, c = 4.008	богатая Со	[51]
			часть, литой	
		a = 4.9789(1),	Fe-65%Co-	ДР
		c = 4.0230(1)	15%Sm	, ,
			(№12),	
			1130 °C, 6 ч	
		a = 4.974(1),	Fe-65%Co-	ДР
		c = 4.020(1)	20%Sm	, ,
			(№15),	
			литой	
Sm ₅ Co ₁₉	Ce ₅ Co ₁₉ , hR72-R-	a = 5.0314, c = 48.402	-	[63]
	3m			
	Sm_5Co_{19} ,	a = 5.0312,	-	[63]
	hP48-P63/mmc	c = 32.265		
βSm ₂ Co ₇	Ce2Ni7,	a = 5.061,	-	[53]
	hP36-P63/mmc	c=26.504(1)		
		a = 5.0727(1),	Fe-65%Co-	ДР
		c = 36.5855(1)	15%Sm	4
		c = 30.3033(1)	(№12),	
			(№12), 1130 °C, 6 ч	
αSm ₂ Co ₇	Ce2Ni7,	a=5.041(5), c=24.327(10)	800 °C, две	[51]
uSili2C07	hP36-P63/mmc	<i>u-3.041(3),c-24.327(10)</i>	* * * *	
	nr 50-r 05/mmc	a = 5.079(1),	недели Fe-65%Co-	ДР
		a = 3.079(1), c = 24.460(3)	20% Sm	ДГ
		C = 24.400(3)		
			(№15), литой	
		a = 5.116(1)		пр
		a = 5.116(1), c = 24.605(2)	Fe-45%Co-	ДР
		C = 24.003(2)	20%Sm	
			(№10),	
		5 126(1)	ЛИТОЙ	Пр
		a = 5.126(1),	Fe-43%Co-	ДР
		c = 24.639(3)	30%Sm	
			(№27),	
C C	DN:2	5.050(4)	литой	F# 13
SmCo ₃	PuNi3,	a = 5.050(4),	Co-25%Sm,	[51]
	hR36-R-3m	c = 24.590(10)	800 °С, две	
CareEs	D. N. 2	5 107	недели	[20]
SmFe ₃	PuNi3,	a = 5.187,	-	[28]
Sm(Ea Ca)	hR36-R-3m	c = 24.910	Eq. 650/ Ca	Пр
Sm(Fe,Co) ₃	PuNi3,	a = 5.080(1),	Fe-65%Co-	ДР
	hR36-R-3m	c = 24.653(5)	20%Sm	
			(№15),	
		5 111/1)	литой	П
		a = 5.111(1),	Fe-45%Co-	ДР
		= 24.719(5)	20%Sm	
			(№10),	
			литой	

		a = 5.118(1),	27Fe-43Co-	ДР
		c = 24.739(3)	30Sm (№27),	, ``
		, ,	литой	
		<i>a</i> =5.159(1), <i>c</i> =24.835(3)	70Fe-15Co-	ДР
			15Sm (№5),	
			литой	
SmCo ₂	MgCu2, cF24-Fd-	a = 7.260(3)	-	[51]
	3m			
SmFe ₂	MgCu2, cF24-Fd-	a = 7.417	-	[28]
	3m			
$Sm(Fe,Co)_2$	MgCu2,	a = 7.325(1)	15Fe-40Co-	ДР
	cF24- Fd - $3m$		45Sm (№37),	
			литой	
		a = 7.364(2)	25Fe-25Co-	ДР
			50Sm (№39),	
			литой	
Sm ₅ Co ₂	Mn5C2,	a=16.282(8), b=6.392(5),	-	[64]
	mS28-C2/c	$c = 7.061(5), \beta = 96.6(1)$		
Sm ₃ Co	Fe3C, <i>oP</i> 16-	a = 7.090(5), b = 9.625(8),	75Sm-25Co,	[28]
	Pnma	c = 6.342(6)	литой	
ДР – данная р	абота			

Таблица п.2.6 – Химический состав фаз литых сплавов системы Sm-Fe по данным MPCA

№	Сплав	. % (ат.)			Путь кристаллизации	Данные МРСА	Данные МРСА. ат.%			
	номин	альный	измеренный			Фаза	Sm	Fe		
	Sm	Fe	Sm	Fe						
1	2	3	4	5	6	7	8	9		
1	85	15	83.7	16.3	$L \rightarrow (\gamma Sm) \rightarrow (\beta Sm) \rightarrow$	(aSm)	0.2±0.1	99.8±0.1		
					$((\alpha Sm)+SmFe_2)$	эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	25.2±0.4	74.8±0.4		
2	95	5	94.5	5.5	$L \rightarrow (\gamma Sm) \rightarrow (\beta Sm)$) \rightarrow $(\alpha Sm) \rightarrow $ эвтектика $((\alpha Sm)$	(aSm)	0.4±0.1	99.6±0.1		
					+SmFe ₂)	эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	24.9±0.4	75.1±0.4		
3	75	25	75.0	25.0	$L \rightarrow \rightarrow$ эвтектика ((β Sm) +SmFe ₂)	эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	25.4	74.5		

Приложение 3. Система Но-Fe

Пути кристаллизации, температуры ликвидуса и солидуса и фазовый состав исследованных образцов и параметры кристаллической решетки фаз системы Ho-Fe

Таблица п.3.1 – Химический состав фаз литых образцов системы Ho-Fe согласно данным MPCA

		тав спла			Порядок кристаллизации /	Данные М	IРСА, ат.%	0
№	номина Но	ільный Fe	измеро Но	енный Fe	фазовый состав	Фаза	Но	Fe
	-					(αFe)	0,1±0,1	99,9±0,1
1	0	0.1	0.5	01.5	$L \rightarrow$ эвтектика	Ho ₂ Fe ₁₇	10,1±0,1	89,9±0,1
1	9	91	8,5	91,5	$((\delta Fe) + Ho_2 Fe_{17})$	эвтектика ((δFe)+Ho ₂ Fe ₁₇)	8,8±0,1	91,2±0,1
2	16	84	14,9	85,1	$L \rightarrow \mathbf{Ho_2Fe_{17}}^1 \rightarrow$	Ho ₂ Fe ₁₇	10,7±0,1	89,3±0,1
	10	04	14,9	05,1	эвтектика $(Ho_6Fe_{23}+Ho_2Fe_{17})$	Ho_6Fe_{23}	20,5±0,1	79,5±0,1
						HoFe ₃	24,3±0,1	75,7±0,1
3	22	78	20,5	79,5	$L \rightarrow \mathbf{HoFe_3} \rightarrow Ho_6Fe_{23} \rightarrow$	эвтектика (HoFe ₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	20,1±0,1	79,9±0,1
					эвтектика $(Ho_6Fe_{23}+Ho_2Fe_{17})$	Ho_2Fe_{17}	11,2±0,2	88,8±0,2
						Ho_6Fe_{23}	20,9±0,2	79,1±0,2
						$HoFe_3$	24,6±0,3	$75,4\pm0,3$
4	25	75	23,3	76,7	$L \rightarrow$ HoFe ₃ \rightarrow Ho ₆ Fe ₂₃ \rightarrow эвтектика (Ho ₆ Fe ₂₃ +	эвтектика (HoFe ₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	19,5±0,1	80,5±0,1
					Ho_2Fe_{17})	Ho_2Fe_{17}	11,7±0,6	88,3±0,6
						Ho_6Fe_{23}	20,8±0,1	79,2±0,1
5	27	73	25	75	$L \rightarrow HoFe_3 \rightarrow Ho_6Fe_{23}$	HoFe ₃	24,7±0,2	75,3±0,2
)	21	73	23	13	$L \rightarrow Hore_3 \rightarrow Ho_6re_{23}$	Ho_6Fe_{23}	21,1±1	78,9±1
6	30	70	29,3	70,7	$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_3 \rightarrow$	HoFe ₃	24,9±0,2	75,1±0,2
O	30	70	29,3	70,7	эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	$HoFe_2$	32,5±0,2	67,5±0,2
7	33	67	31,3	68,7	$L \rightarrow \mathbf{HoFe_2} \rightarrow$ эвтектика	$HoFe_2$	32,5±0,1	67,5±0,1
/	33	07	31,3	06,7	$(HoFe_2 + HoFe_3)$	HoFe ₃	24,8±0,2	75,2±0,2
8	34	66	32,3	67,7	$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_2 \rightarrow$	$HoFe_2$	32,4±0,2	67,6±0,2
0	34	00	32,3	07,7	эвтектика (НоГе ₂ + НоГе ₃)	HoFe ₃	25,1±0,4	74,9±0,4
					$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_2 \rightarrow$	$HoFe_2$	33,2±0,2	66,8±0,2
9	38	62	36,2	63,8	$L \rightarrow \text{HoFe}_2 \rightarrow$ эвтектика (HoFe ₂ +Ho)	эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	93,6±1,1	6,4±1,1
					$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_2 \rightarrow$	$HoFe_2$	33,1±0,3	66,9±0,3
10	43	57	40,5	59,5	$E \rightarrow HoFe_2 \rightarrow$ эвтектика (HoFe ₂ + (Ho))	эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	64,0	36,0
					$L o extbf{HoFe}_2 o$ эвтектика	$HoFe_2$	33,5±0,5	66,5±0,5
11	52	48	49,5	50,5	(HoFe2 + (Ho))	эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	65,9±0,6	34,1±0,6
					$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_2 \rightarrow $ эвтектика	HoFe ₂	34,2±0,3	65,8±0,3
12	65	35	59,9	40,1	$L \rightarrow \mathbf{HoFe}_2 \rightarrow эвтектика$ $(HoFe_2 + (Ho))$	эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	65,8±0,9	36,2±0,9

¹ фаза, образующаяся первичной, выделена жирным шрифтом

Таблица п.3.2 – Температуры фазовых превращений в системе Но-Fe

(Сплав,	ат.%			Температура реакций, °С									
					Инвариантные превращения									
$N_{\underline{0}}$	Но	Fe	Ликвидус	L ⇒ (γFe)		L ≓ Ho ₂ Fe ₁₇	L+HoFe ₃	L ≓ HoFe₃	L ≓ HoFe₃	LUE	L ≓ (αHo)			
				+Ho ₂ Fe ₁₇	L≠Ho ₂ Fe ₁₇	+Ho ₆ Fe ₂₃	≠Ho ₆ Fe ₂₃		+HoFe ₂	L ≠HoFe ₂	+HoFe ₂			
1	8,5	91,5	1350	1335	-	-	-	-	-	-	-			
2	14,9	85,1	1328	-	-	1279	-	-	-	-				
3	20,5	79,5	-	-	-	1284	1294	-	-	-	-			
4	23,3	76,7	1333	-	-	-	1292	-	-	-	-			
5	25	75	1328	-	-	-	1294	1328	-	-	-			
6	29,3	70,7	-	-	-	-	-	-	1291	-	-			
7	31,3	68,7	1298	-	-	-	-	-	1289	-	-			
8	32,3	67,7	1306^2	-	-	-	-	-	1290	-	-			
9	36,2	63,8	1293	-	-	-	-	-	-	-	-			
10	40,5	59,5	1278	-	-	-	-	-	-	-	-			
11	49,5	50,5	1199	-	-	-	-	-	-	-	924			
12	59,9	40,1	972	-	-	-	-	-	-	-	920			
	Сред	нее зна	чение ¹	1335	1345 ³	1282±3	1293±1	1328	1290±1	1310^3	922±1			

¹ Среднеквадратическое отклонение.

² Данные из кривых охлаждения.

³ Данные, полученные на основе экстраполяции из кривых ликвидус