

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

МАРДАНИ МАСУМА

**ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ
СИСТЕМАХ Fe-PЗМ-С И Fe-PЗМ-{Co, Ni} И
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФАЗ**

Специальность: 05.16.01 Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

Хван А.В., к.т.н.

Научный консультант

Фартушная Ю.В., к.х.н.

Москва – 2019

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Соединения на основе редкоземельных (РЗМ, R) и переходных (ПМ, M) металлов получили широкое распространение в последние годы и представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Они имеют много потенциальных применений и показывают особые магнитные свойства для производства постоянных магнитов.

Новыми перспективными магнитными материалами являются постоянные магниты на основе редкоземельных металлов типа RCo_5 , R_2Co_7 , R_2Co_{17} , которые имеют очень большую магнитную кристаллографическую анизотропию и характеризуются рекордными значениями коэрцитивной силы H_c , $(2-20) \times 10^6$ А/м.

Соединения $\text{R}_2\text{Fe}_{17-x}\text{M}_x$ также представляют интересную область исследований для производства новых высокоэнергетических материалов для постоянных магнитов. При этом, бинарные соединения R_2Fe_{17} демонстрируют высокие значения намагниченности, но имеют легкую плоскую магнитную анизотропию и низкие температуры Кюри. Температуру Кюри, однако, можно повысить путем незначительного частичного замещения железа марганцем, кобальтом, никелем и другими элементами, а также путем введения атомов водорода, азота или углерода.

Фундаментальной основой для разработки новых материалов с заданным и управляемым комплексом свойств являются диаграммы состояния многокомпонентных систем и сопутствующая информация о физико-химическом взаимодействии компонентов. Знание химического и фазового состава и структуры сплавов, концентрационно-температурных интервалов стабильности фаз и процессов образования фаз позволит выбрать состав и условия термообработки материалов для производства постоянных магнитов. Однако данные о фазовых равновесиях и типах превращений в системах РЗМ-Fe-ПМ и РЗМ-Fe-C ограничены. При этом информация о фазовых равновесиях в этих системах при кристаллизации практически отсутствует. Таким образом, получение систематической информации о строении диаграмм состояния тройных систем Fe-РЗМ-ПМ и Fe-РЗМ-С (ПМ = Mn, Co, Ni; РЗМ = La, Ce) в широком интервале температуры, включая кристаллизацию, и данных о термодинамических свойствах фаз – является актуальным.

Целью работы является построение диаграмм состояния трехкомпонентных систем Fe-РЗМ-ПМ и Fe-РЗМ-С (ПМ = Mn, Co, Ni; РЗМ = La, Ce) во всей области концентраций в широком температурном интервале, от температур плавления до более низких температур, а также исследование термодинамических свойств фаз.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Исследовать структуру и фазовый состав литых и отожженных сплавов, измерить температуры фазовых превращений в сплавах, установить состав фаз, которые находятся в равновесии.

2. На основе полученных экспериментальных и литературных данных и построить диаграммы состояния шести трехкомпонентных систем Fe-РЗМ-ПМ и Fe-РЗМ-С (ПМ = Co, Ni; РЗМ = La, Ce) включая проекции поверхностей ликвидус, солидус, диаграммы плавкости, изотермических сечений и схем реакций, а также некоторых двухкомпонентных систем.

3. Исследовать термодинамические свойства (энтальпии образования) бинарных и тройных фаз.

Научная новизна

1. Проведено систематическое исследование фазовых равновесий в шести трехкомпонентных системах Fe-{La, Ce}-С и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, а также ограничивающей бинарной системе Fe-La во всей области концентраций в широком диапазоне температур от плавления до более низких температур. Построены проекции поверхностей ликвидус и солидус, диаграммы плавкости, изотермические сечения и схемы реакций при кристаллизации.

2. Установлено новое бинарное соединение $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, с кристаллической ромбоэдрической структурой как (структура типа $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$, $hR72-R-3m$) с параметрами решетки $a = 4,924(1)$, $c = 48,418(5)$ Å. Показано, что данное соединение образуется по перитектической реакции $\text{L} + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ при температуре 1123 °C.

3. Построена новая версия диаграммы состояния системы Fe-La, которая существенно отличается от предложенной в литературе. Наличие интерметаллических соединений, как и расслоение в жидкой фазе, в отличие от предыдущих работ, в данной работе не подтвердилось. Показано, что система La-Fe относится к простому эвтектическому типу с координатами эвтектики 788 °C и 88 ат.% La. Кроме того, показано, что жидкая фаза в метатектической реакции $(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{L} + (\gamma\text{Fe})$ содержит ~50 ат. % La

4. Установлено наличие замкнутого разрыва смешиваемости в жидкой фазе в тройной системе La-Fe-C. Показано, что тройное соединение $\text{La}_{3,67}\text{FeC}_6$ (τ) образуется по перитектической реакции $\text{L} + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$ при температуре 1250 °C и принимает участие в равновесии с большинством фаз ограничивающих бинарных систем.

5. Показано, что тройное соединение в системе Fe-Ce-C образуется в твердом состоянии при температуре выше 1100 °C. Определен его точный состав как 23Fe-29Ce-48C.

6. Установлено, что изоструктурные фазы Лавеса CeFe_2 и CeПМ_2 (ПМ = Co, Ni) (структура типа MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) образуют непрерывные ряды твердых растворов $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ и $\text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2$ при температуре солидус.

7. Установлено, что изостехиометрические соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (структура типа $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$, $hR57-R-3m$) и $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ (структура типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$) образуют непрерывный ряд твердого раствора $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ при температуре солидус и при 900 °C.

8. Показано, что тройное соединение $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ) образуется по перитектической реакции $\text{L} + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau$ при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и имеет широкую область гомогенности от 46 до ~ 78 ат. % Co при температуре солидус. Установлено, что область гомогенности тройного соединения расположена вдоль изоконцентраты 11 ат.% La, а не 15 ат.% La как было показано ранее.

9. Определены энтальпии образования фазы Лавеса Fe_2Ce , а также тройной интерметаллической фазы $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ различного химического состава методом калориметрии сброса и растворения.

Практическая значимость работы

Полученные данные о строении диаграмм состояния трехкомпонентных систем Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni}, структуре и свойствах сплавов формируют теоретический фундамент, необходимый для разработки конструкционных и функциональных материалов с заданным и управляемым комплексом свойств. Они позволяют осознанно выбрать оптимальное содержание основных и легирующих компонентов и условия термообработки материалов. Полученные данные пополняют базы данных по фазовым равновесиям и могут быть использованы в справочных изданиях.

Результаты, полученные в данной работе, представляют собой согласованные данные о способе образования соединений, концентрационных и температурных интервалов существования структурно сложных интерметаллических соединений, что является необходимыми данными для разработки методов синтеза однофазных поликристаллических и монокристаллических материалов с целью изучения физических и химических свойств и поиска областей применения новых материалов на их основе.

Положения выносимые на защиту:

- Экспериментальное построение диаграммы состояния бинарной системы Fe-La, а также трехкомпонентной системы La-Fe-C при кристаллизации во всей области концентраций.
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы Ce-Fe-C при температуре 1100°C во всей области концентраций.
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы La-Fe-Co при кристаллизации во всей области концентраций и при температурах 600°C (в богатой Co области) и 500°C (в богатой La области).
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы La-Fe-Ni при кристаллизации и при температуре 500°C во всей области концентраций.
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы Ce-Fe-Co при кристаллизации и при температуре 900°C во всей области концентраций.
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы Ce-Fe-Ni при кристаллизации и при температурах 950 и 750°C во всей области концентраций.

- Экспериментальное определение термодинамических свойств фаз Fe_2Ce и $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$, а также фазы $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ разного химического состава.

Апробация работы:

Основные результаты работы представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

XLVI Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Франция, 2017;

XLVII Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Мексика, 2018;

XLVIII Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Сингапур, 2019.

Получена премия Ларри Кауфмана на Международной конференции CALPHAD XLVII, Керетаро, Мексика, 2018.

По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 7 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК РФ и тезисы к докладам, представленных на международных научных конференциях.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа изложена на 249 страницах машинописного текста, иллюстрирована 76 рисунками и 74 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 188 наименований. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, методической части, результатов и их обсуждения, выводов и списка цитируемой литературы.

Достоверность научных результатов

Достоверность научных результатов подтверждается использованием современных методик исследования, аттестованных измерительных установок и приборов, а также применением метода планирования эксперимента и статистической обработки экспериментальных данных. Текст диссертации и автореферат проверен на отсутствие плагиата с помощью программы «Антиплагиат» (<http://antiplagiat.ru>).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, определена цель и задачи исследования, сформулирована научная новизна, научная и практическая значимость работы.

В **первой главе** представлен аналитический обзор литературы о физико-химических свойствах компонентов, кристаллической структуре и термодинамике фаз, критически проанализировано строение диаграмм состояния тройных систем $\text{Fe}-\{\text{La}, \text{Ce}\}-\text{C}$ и $\text{Fe}-\{\text{La}, \text{Ce}\}-\{\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}\}$, а также ограничивающих двойных. Показано:

1. Полностью отсутствует информация о фазовых равновесиях в трехкомпонентных системах $\text{Fe}-\{\text{La}, \text{Ce}\}-\{\text{Co}, \text{Ni}\}$, а также $\text{Fe}-\text{La}-\text{C}$ при кристаллизации.

2. Доступна лишь ограниченная информация об экспериментальном исследовании диаграммы состояния системы La-Fe. Поэтому, ввиду отсутствия достоверных экспериментальных данных необходимо более тщательное экспериментальное исследование этой системы.

3. Для трехкомпонентной системы Fe-La-C построено только изотермическое сечение при 400 °С. В системе образуется тройное соединение $\text{La}_{3,67}\text{FeC}_6$, однако информация о способе и температуре его образования отсутствует. Данные о последовательности кристаллизационных процессов и соответствующих температурах в системе Fe-La-C также полностью отсутствуют.

4. Литературные данные по системе Ce-Fe-Ni также ограничены одной работой, в которой представлен лишь фрагмент изотермического сечения при 700 °С. Данные о последовательности кристаллизационных процессов и соответствующих температурах в системе полностью отсутствуют.

5. Данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Ce-Co-Fe также ограничиваются одной работой, где построены лишь фрагменты проекции поверхности ликвидус и изотермического сечения при 450 °С в богатой церием области, которые, при этом, основаны на старых версиях ограничивающих бинарных систем.

6. Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Co-Fe также ограничиваются одной работой, в которой изучены фазовые равновесия в системе при 800 °С (в области концентраций до 20 ат. % La) и при 400 °С (в области концентраций от 20 до 100 ат. % La) и построены лишь фрагменты изотермических сечений при этих температурах. В системе образуется тройное соединение $(\text{Co,Fe})_{17-x}\text{La}_2$, однако температура и характер его образования не установлены. Данные о последовательности кристаллизационных процессов и соответствующих температурах в системе La-Co-Fe полностью отсутствуют.

7. Для системы La-Fe-Ni построены изотермические сечения при 400 °С во всей области концентраций и при 550 °С в богатой Ni области. Однако, соединение $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ не было найдено в этих работах. Соединение La_3Ni также не наблюдали. Кроме того, соединение LaNi_2 было позже идентифицировано как $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$. Также построено политермическое сечение системы по изоконцентрате 16,7 ат.% La. Найдено новое тройное соединение $\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{La}$, которое, однако, больше нигде не наблюдали и которое не было подтверждено позднее.

8. Полностью отсутствуют данные о термодинамических свойствах фазы Лавеса Fe_2Ce , а также тройной интерметаллической фазы $\text{Fe}_{13,1-11,0}\text{Mn}_{3,9-6,0}\text{Ce}_2$ в системе Fe-Mn-Ce.

На основе аналитического обзора литературы были сформулированы основная цель и задачи работы.

Во **второй главе** описаны методы приготовления, аттестации и исследования сплавов, для приготовления которых использовали исходные материалы Fe–99.99%, Mn 99.9%, Co–99.9%, Ni–99.9%, La–99.9%, Ce–99.8% и C–99.8%. Сплавы получали в электродуговой печи с вольфрамовым

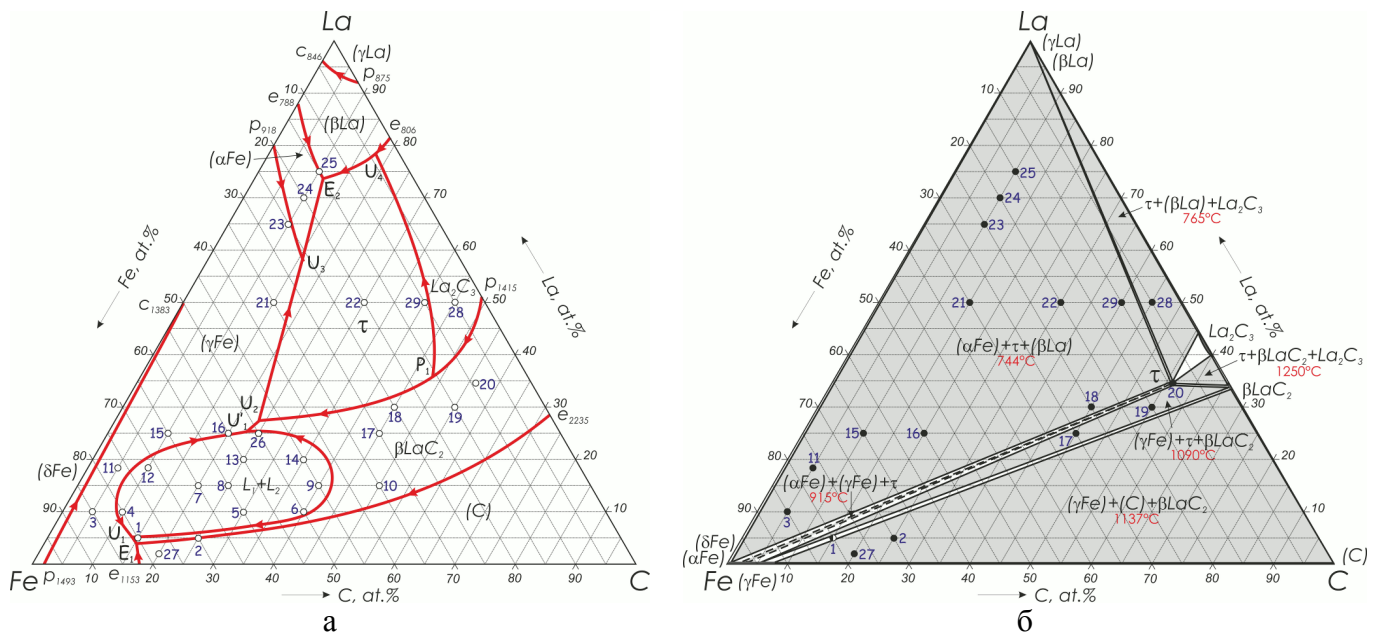
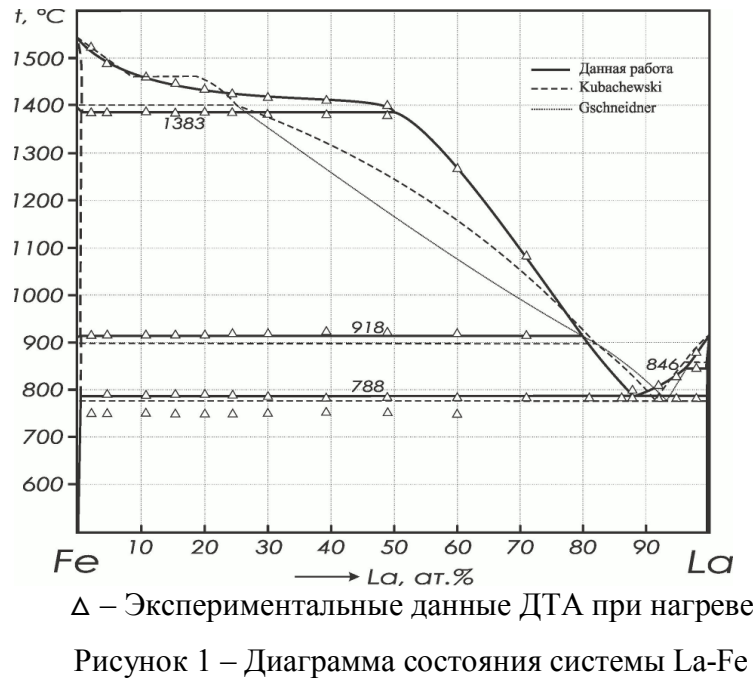
нерасходуемым электродом на медном поду с водным охлаждением в среде аргона, геттерированной расплавленным титаном. Отжиг сплавов проводили в трубчатой печи Nabertherm RHTV 120/300/1700 в среде аргона. Микроструктурные исследования (МСА) и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA LMH с катодом LaB₆ и системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа - Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Микроструктуру образцов снимали преимущественно в режиме отраженных электронов. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с помощью многофункциональных рентгеновских дифрактометров Bruker-AXS D8 Discover и Rigaku Ultima 4 в CoK α или CuK α -фильтрованном излучении. Температуру фазовых превращений определяли методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установках DSC LABSYS и SETSYS evo Setaram в потоке аргона или гелия. Скорость нагрева-охлаждения составляла 5 °C/мин. Использовали тигли из Al₂O₃. Калориметрические исследования проводили с использованием высокотемпературного изопериболического калориметра Tian-Calvet AlexSys 1000 evo Setaram.

В третьей главе приведены результаты исследования фазовых равновесий в двухкомпонентных системах Fe-La, Co-La и Ni-La, а также в шести трехкомпонентных системах Fe-{La, Ce}-C и Fe-{La, Ce}-{Co, Ni} во всей области концентраций в широком диапазоне температур от плавления до более низких температур. Также приведены экспериментальные результаты измерения энтальпии образования фазы Лавеса Fe₂Ce и тройной интерметаллической фазы Fe_{13.1-11.0}Mn_{3.9-6.0}Ce₂ различного химического состава.

Система Fe-La. Доступна лишь ограниченная исходная информация об экспериментальном исследовании диаграммы состояния системы La-Fe. Поэтому, на основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, построена диаграмма состояния системы Fe-La (рис. 1) во всей области концентраций, которая принципиально отличается от предложенной в литературе. Наличие соединений, как и расслоение в жидкой фазе, в отличие от предыдущих работ, нами не подтвердилось. Показано, что система La-Fe относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектики $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ определены нами как 788 °C и 88 ат.% La. Кроме того, нами показано, что аллотропное превращение $(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$ протекает по метатектической реакции $(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons L + (\gamma\text{Fe})$ при 1383 °C, а не по перитектической реакции при 1400 °C, как показано было ранее. При этом жидкая фаза в этой реакции содержит ~50 ат. % La, в то время как согласно литературным данным 25 ат.% La.

Система La-Fe-C. По системе Fe-La-C опубликовано только изотермическое сечение при 400 °C. Поэтому в данной работе диаграмма состояния системы La-Fe-C изучена при

кристаллизации во всей области концентраций на литых и отожженных при подсолидусной температуре сплавах 27 различных составов. Построенные на основе полученных данных проекции поверхностей ликвидус и солидус системы Fe-La-C приведены на рис. 2.



Наиболее примечательной особенностью системы Fe-La-C является наличие замкнутого купола расслоения в жидкой фазе $L_1 + L_2$, а также тройного соединения $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ (τ) ($\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ -

тип структуры, $hP24-P6_3/m$). Установлено, что тройное соединение образуется по перитектической реакции $L_{P1} + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$ при температуре 1250 °С.

Поверхность ликвидус системы La-Fe-C (рис. 2 а) характеризуется наличием областей первичной кристаллизации фаз на основе чистых компонентов (δFe), (γFe), (αFe), (γLa), (βLa), (C), бинарных соединений LaC_2 и La_2C_3 и тройного соединения $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ (τ).

Поверхность солидуса системы La-Fe-C (рис. 2 б) характеризуется наличием шести трехфазных областей (γFe) + βLaC_2 + (C), (γFe) + βLaC_2 + τ , βLaC_2 + τ + La_2C_3 , (βLa) + τ + La_2C_3 , (γFe) + (αFe) + τ , (γFe) + (βLa) + τ , а также соответствующих двухфазных. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций, двух эвтектического типа $L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$, $L_{E2} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau + (\beta\text{La})$, одной перитектического типа $L_{P1} + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$ и четырех переходного типа $L_{U2} + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \tau$, $L_{U3} + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau$, $L_{U4} + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \tau$, происходящих при температурах 1137, 744, 1250, 1090 и 765 °С соответственно.

Система Fe-Ce-C. Фазовые равновесия в системе Fe-Ce-C изучены ранее при кристаллизации и при температурах 950 и 800 °С, построены проекции поверхностей ликвидус и солидус во всей области концентраций, а также фрагменты изотермических сечений при 950 и 800 °С. Однако, информация о фазовых равновесиях между температурами солидус и 950 °С отсутствует. Поэтому, данная работа посвящена экспериментальному исследованию фазовых равновесий в системе Fe-Ce-C при температуре 1100 °С во всей области концентраций.

В результате исследования сплавов, отожженных при 1100 °С в течение 24-85 часов, построено изотермическое сечение системы при этой температуре (рис. 3). При 1100 °С обнаружено тройное соединение τ_1 (структура типа $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$, $P-4m2$, $a = 7.231$, $c = 3.192$ Å), которое образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau_1$ при температуре >1100 °С. В данной работе впервые определен точный состав тройного соединения как 23Fe-29Ce-48C, а не $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ и $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$, как было показано ранее. Установлено, что тройное соединение τ_1 при 1100 °С не имеет заметной области гомогенности. В богатой церием области системы при 1100 °С присутствует широкая область жидкой фазы.

При температуре 1100 °С фаза τ_1 находится в равновесии с фазами (γFe), αCeC_2 и Ce_2C_3 образуя три трехфазные области (γFe) + τ_1 + αCeC_2 , (γFe) + τ_1 + Ce_2C_3 , αCeC_2 + τ_1 + Ce_2C_3 и соответствующие двухфазные области. Кроме того, на изотермическом сечении системы Fe-Ce-C при 1100 °С присутствуют еще две трехфазные области без участия τ_1 фазы: (γFe) + (C) + αCeC_2 и $L + (\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{C}_3$.

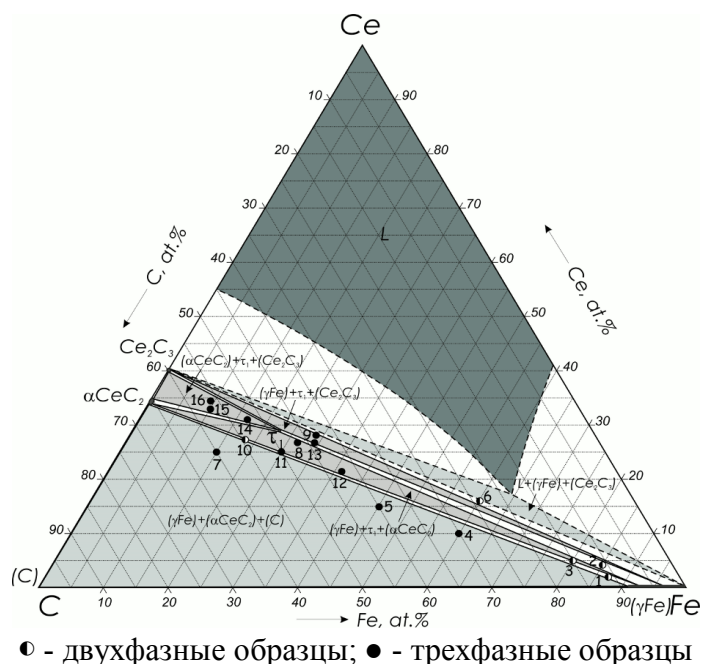


Рисунок 3 – Изотермическое сечение системы Fe-Ce-C при 1100 °С

Система La-Fe-Co. Литературные данные о фазовых равновесиях в системе La-Fe-Co ограничиваются одной работой, в которой построены фрагменты изотермических сечений при температурах 800 °С (до 20 ат. % La) и 400 °С (от 20 до 100 ат. % La). Поэтому, диаграмма состояния системы La-Fe-Co изучена в данной работе при кристаллизации и при температурах 600 и 500 °С на литых и отожженных сплавах 62 различных составов. Построенные проекции поверхностей ликвидус и солидус системы во всей области концентраций на основе полученных в этой работе данных приведены на рис. 4.

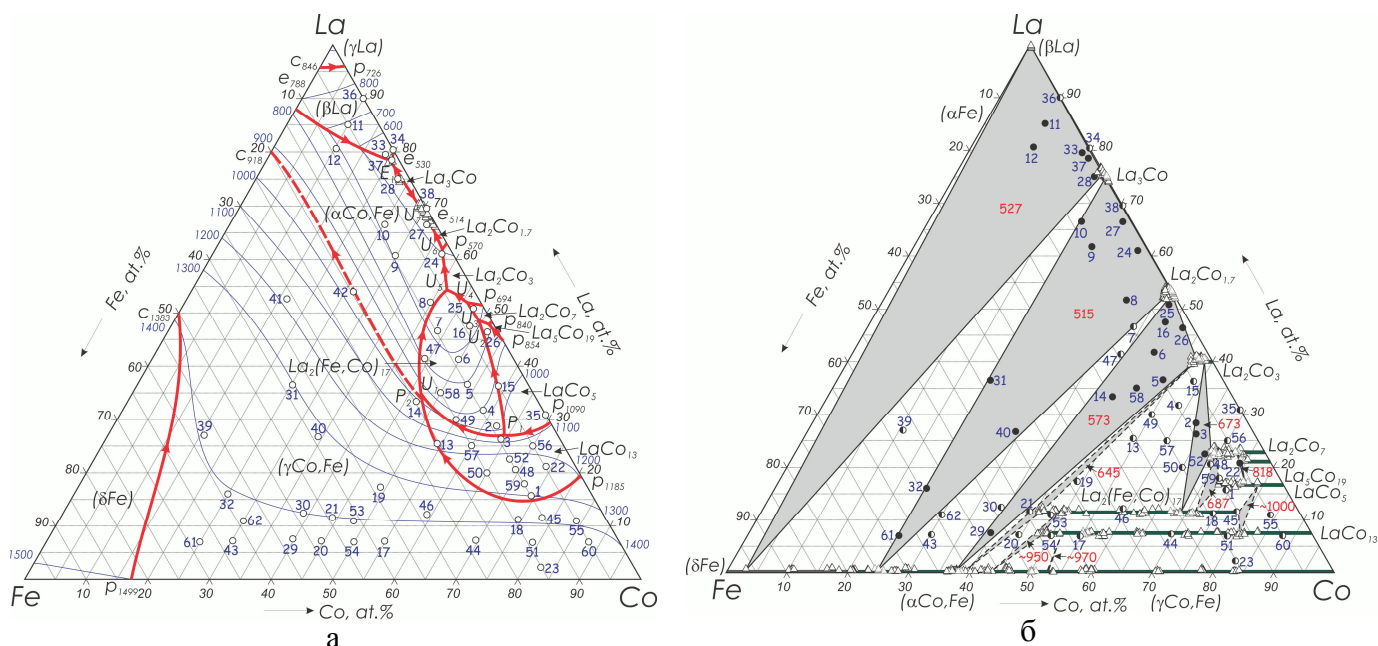


Рисунок 4 – Проекция поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы La-Fe-Co

Существование тройного соединения $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ) (структурный тип $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R-3m$), о котором сообщалось ранее, подтверждено в данном исследовании. Показано, что тройное соединение τ образуется по перитектической реакции при температуре $\sim 1000^\circ\text{C}$ и имеет широкую область гомогенности от 46 до ~ 78 ат. % Co при температуре солидус. Область гомогенности тройного соединения является линейной и расположена вдоль изоконцентраты ~ 11 ат.% La, что противоречит литературным данным, где сообщается, что область гомогенности τ -фазы расположена вдоль изоконцентраты 15 ат.% La.

Среди бинарных соединений – соединение Co_{13}La (структура типа NaZn_{13} , $cF112-Fm-3c$) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус. Растворимость Fe в Co_{13}La составляет 43,3 ат.%. Растворимость Fe в Co_5La и Co_7La_2 при температуре солидус достигает 10,3 и 9,2 ат.%, соответственно.

Поверхность ликвидус системы Fe-Co-La (рис. 4 а) характеризуется наличием 13 областей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ($\gamma\text{Co,Fe}$), (δFe), ($\alpha\text{Co,Fe}$), (γLa), (βLa), бинарных соединений Co_{13}La , Co_5La , $\text{Co}_{19}\text{La}_5$, Co_7La_2 , Co_3La_2 , $\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$, CoLa_3 и тройного соединения $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ), разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в десяти четырехфазных инвариантных равновесиях.

Поверхность солидус системы Fe-Co-La (рис. 4 б) характеризуется наличием трехфазных областей $\tau + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5$, $\text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7$, $\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$, $\text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7 + \tau$, $\tau + (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3$, $\text{LaCo}_{13} + \tau + (\alpha\text{Co,Fe})$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$, $\text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7} + (\alpha\text{Co,Fe})$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13} + (\gamma\text{Co,Fe})$ и соответствующих двухфазных областей.

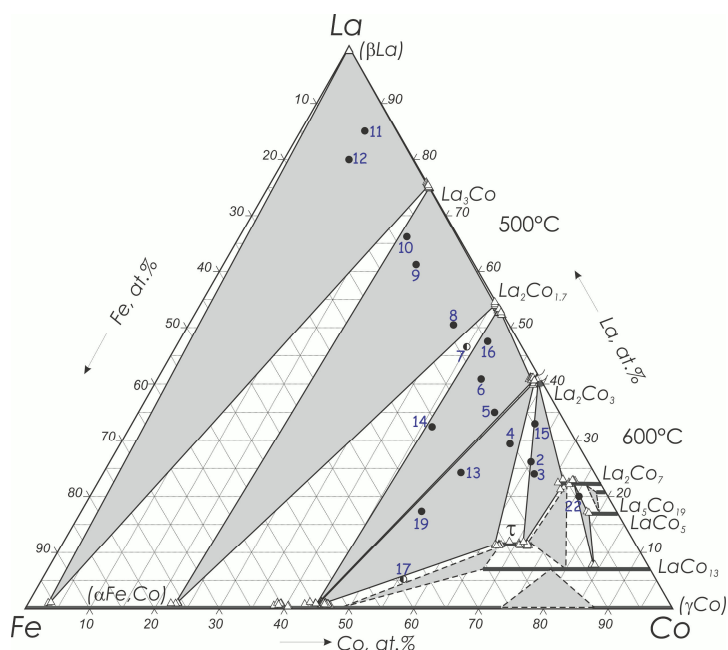
Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций эвтектического типа $L_{E1} \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La}) + (\alpha\text{Co,Fe})$, перитектического типа $L_{P1} + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau$, $L_{P2} + (\gamma\text{Co,Fe}) + \text{Co}_{13}\text{La} \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe})$ и переходного типа $L_{U1} + \text{LaCo}_{13} \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \tau$, $L_{U2} + \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7$, $L_{U3} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau + \text{La}_2\text{Co}_7$, $L_{U4} + \text{La}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$, $L_{U5} + \tau \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3$, $L_{U6} + \text{La}_2\text{Co}_3 \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$ и $L_{U7} + (\alpha\text{Co,Fe}) \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$, происходящих при температурах 527, ~ 1000 , ~ 970 , ~ 950 , 818, 687, 673, 645, 573 и 515°C , соответственно.

В результате исследования сплавов, отожженных при 500 и 600°C в течение 180-270 часов, построены фрагменты изотермических сечений системы Fe-Co-La при температурах 500 (в богатой La области) и 600°C (в богатой Co области) (рис. 5).

Изотермическое сечение системы La-Co-Fe при 600°C в области концентраций от ~ 40 % (ат.) Co характеризуется сосуществованием τ -фазы с большинством фаз, а именно ($\alpha\text{Co,Fe}$), Co_3La_2 , Co_7La_2 и Co_{13}La образуя четыре трехфазные области $\text{Co}_7\text{La}_2 + \tau + \text{Co}_3\text{La}_2$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \tau +$

Co_3La_2 , $(\alpha\text{Co,Fe}) + \tau + \text{Co}_{13}\text{La}$, $\tau + \text{Co}_{13}\text{La} + \text{Co}_7\text{La}_2$ и соответствующие двухфазные области. Еще три трехфазные области без участия τ -фазы образуются в системе La-Co-Fe при 600 °C в богатой Co области, а именно $\text{Co}_7\text{La}_2 + \text{Co}_5\text{La} + \text{Co}_{13}\text{La}$, $\text{Co}_7\text{La}_2 + \text{Co}_5\text{La} + \text{Co}_{19}\text{La}_5$ и $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\gamma\text{Co}) + \text{Co}_{13}\text{La}$.

Изотермическое сечение системы La-Co-Fe при 500 °C в области концентраций до ~60 % (ат.) Co характеризуется сосуществованием $(\alpha\text{Fe,Co})$ -фазы с фазами (βLa) , CoLa_3 , $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$, Co_3La_2 , образуя три трехфазные области $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\beta\text{La}) + \text{CoLa}_3$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{CoLa}_3 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$, $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{Co}_3\text{La}_2 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ и соответствующие двухфазные области.



○ - двухфазный образец, ● - трехфазный образец, Δ - данные МРСА

Рисунок 5 – Изотермические сечения системы Fe-La-Co при 500 °C (в богатой La области) и 600 °C (в богатой Co области)

Система La-Fe-Ni. Фазовые равновесия в системе La-Fe-Ni изучены ранее при температурах 550 °C (в богатой Ni области) и 400 °C (во всей области концентраций), построены изотермические сечения при этих температурах. Однако, соединения $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ и La_3Ni в этих работах не наблюдали. Кроме того, соединение LaNi_2 было позже идентифицировано как $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$. Также построено политермическое сечение системы по изоконцентрате 16,7 ат.% La. Найдено тройное соединение $\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{La}$, которое, однако, больше нигде не наблюдали. Поэтому, диаграмма состояния системы La-Fe-Ni изучена в данной работе при кристаллизации во всей области концентраций на литых сплавах 37 различных составов. Построенные проекции поверхностей ликвидус и солидус системы на основе полученных в этой работе данных приведены рисунке 6.

Среди бинарных соединений LaNi_5 , $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ и La_2Ni_7 имеют самые широкие области гомогенности при температуре солидус растворяют 21, 10 и 15 ат. % Fe, соответственно. Области гомогенности остальных фаз меньше. Тройных соединений в системе La-Fe-Ni не обнаружено.

Поверхность ликвидус системы Fe-Ni-La (рис. 6 а) характеризуется наличием 13 полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ($\gamma\text{Fe,Ni}$), (δFe), (βLa), (γLa), (αFe) и бинарных соединений LaNi_5 , $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$, La_2Ni_7 , LaNi_3 , $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, La_2Ni_3 , LaNi , La_7Ni_3 и La_3Ni , разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в десяти четырехфазных инвариантных равновесиях.

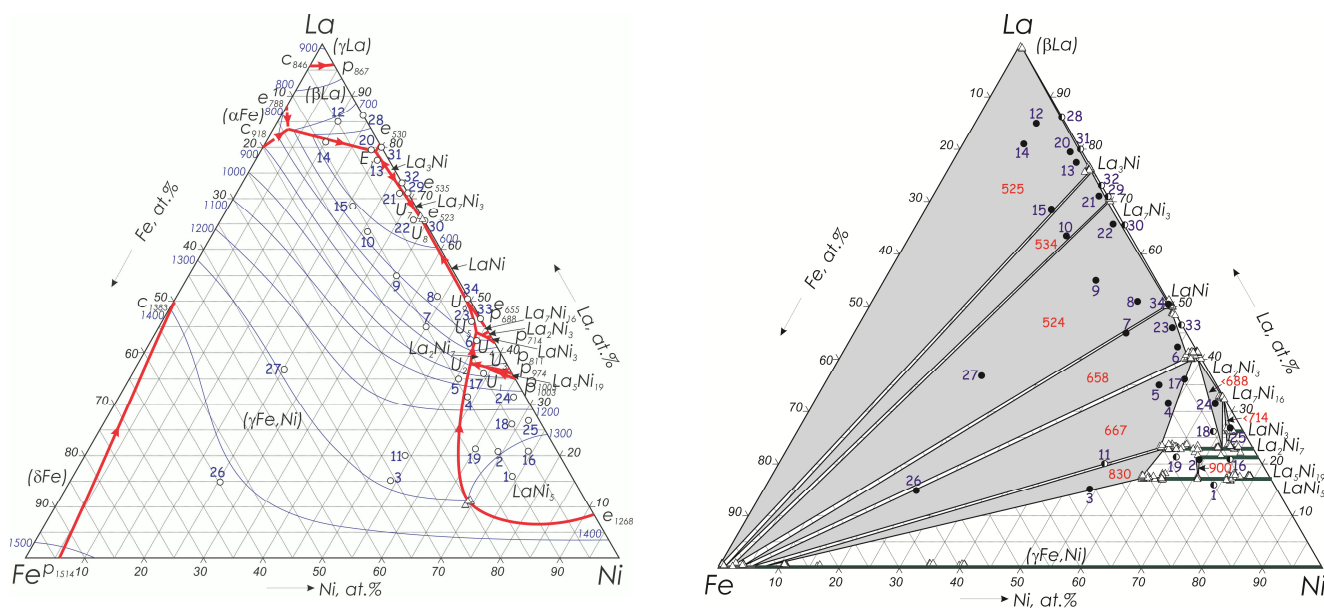


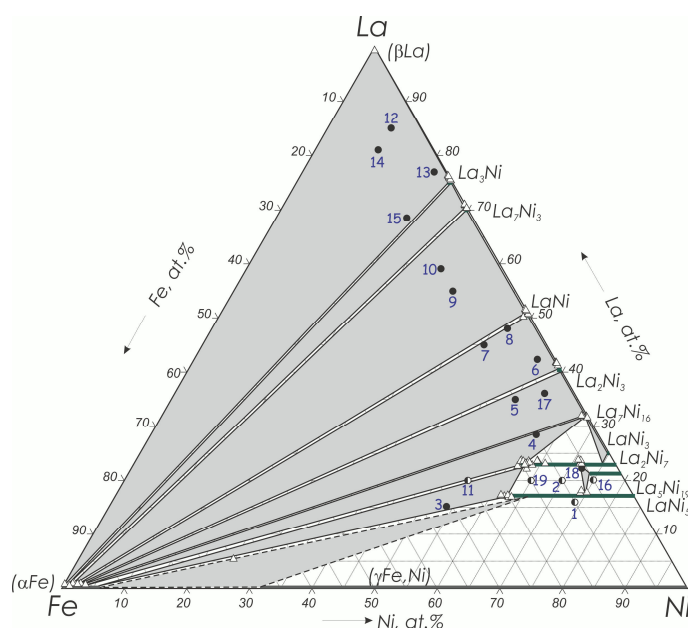
Рисунок 6 – Проекция поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы La-Fe-Co

Поверхность солидус системы Fe-Ni-La (рис. 6 б) характеризуется сосуществованием ($\gamma\text{Fe,Ni}$)-фазы с практически всеми фазами ограничивающих бинарных систем образуя трехфазные области ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + LaNi_5 + La_2Ni_7 , ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + La_2Ni_7 + $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ + La_2Ni_3 , ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + LaNi + La_2Ni_3 , ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + LaNi + La_7Ni_3 , ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + La_3Ni + La_7Ni_3 , ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + La_3Ni + (βLa), ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + (αFe) + (βLa) и соответствующие двухфазные области. Еще две трехфазные области без участия ($\gamma\text{Fe,Ni}$)-фазы присутствуют в системе Fe-Ni-La, а именно, LaNi_5 + $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ + La_2Ni_7 и La_2Ni_7 + LaNi_3 + $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$.

Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций эвтектического типа $L_{E1} \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_3\text{Ni}$ и переходного типа $L_{U1} + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{LaNi}_5 + \text{La}_2\text{Ni}_7$, $L_{U2} + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_7$, $L_{U3} + (\alpha\text{Fe}) \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + (\gamma\text{Fe,Ni})$, $L_{U4} + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_7\text{Ni}_{16}$, $L_{U5} + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$, $L_{U6} + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$, $L_{U7} +$

$\text{La}_2\text{Ni}_3 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}$, $\text{Lu}_7 + \text{La}_3\text{Ni} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_7\text{Ni}_3$, $\text{Lu}_8 + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$, протекающих при температурах 525, 830, <714, <788, <688, 667, 658, 534 и 524 °C, соответственно.

Для определения фазовых равновесий в системе Fe-La-Ni в твердом состоянии, а именно при температуре 500 °C, и построения соответствующего изотермического сечения методами МСА и МРСА изучены образцы, отожженные при 500 °C в течение 170 часов. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, и информации о соответствующих бинарных системах построено изотермическое сечение системы Fe-Ni-La при температуре 500 °C во всей области концентраций, которое показано на рис. 7.



○ - двухфазный образец, ● - трехфазный образец, Δ - данные МРСА

Рисунок 7 – Изотермическое сечение системы Fe-La-Ni при 500 °C

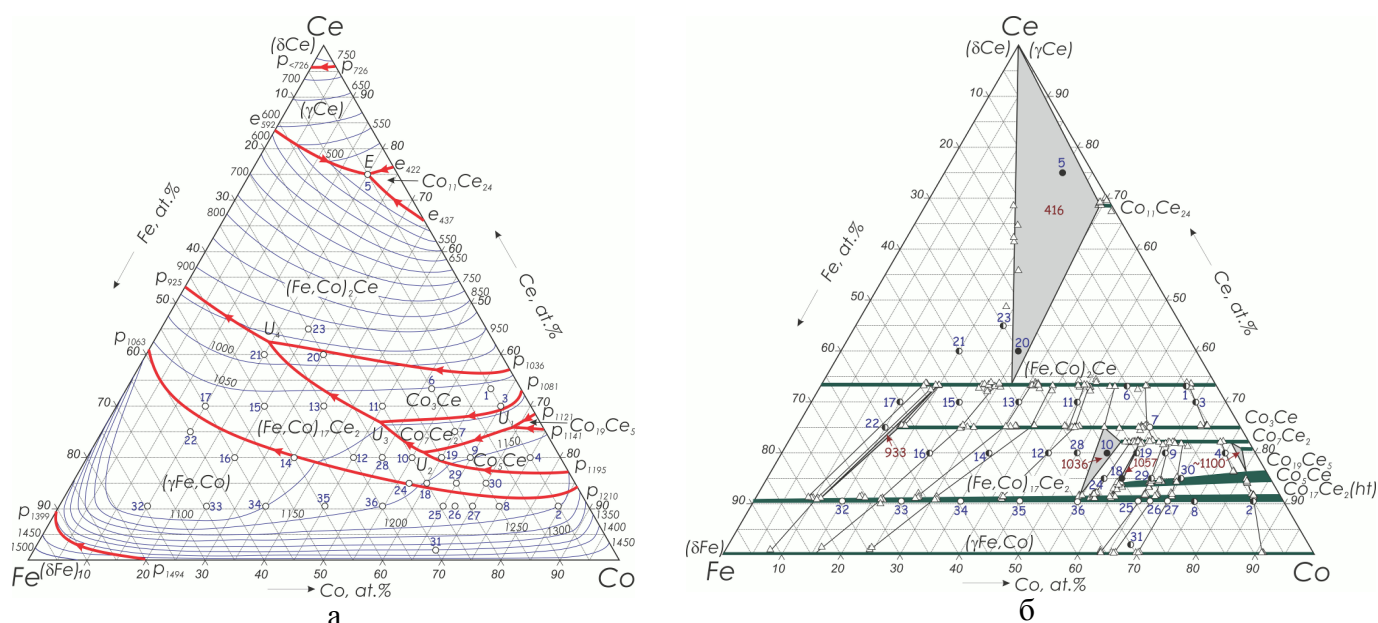
Фаза (αFe), которая расположена в Fe-углу системы Fe-La-Ni, определяет характер фазовых равновесий в системе при 500 °C и сосуществует с практически всеми фазами ограничивающих бинарных систем LaNi_5 , La_2Ni_7 , $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$, La_2Ni_3 , LaNi , La_7Ni_3 , La_3Ni и (βLa), образуя восемь трехфазных областей $(\alpha\text{Fe}) + \text{LaNi}_5 + \text{La}_2\text{Ni}_7$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_7\text{Ni}_{16} + \text{La}_2\text{Ni}_7$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_7\text{Ni}_{16} + \text{La}_2\text{Ni}_3$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{La}_3\text{Ni} + (\beta\text{La})$ и соответствующие двухфазные области. Еще две трехфазные области без участи фазы (αFe) образуются в системе La-Ni-Fe при 500 °C, а именно, $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_3 + \text{La}_7\text{Ni}_{16}$ и $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$. Только фазы LaNi_3 и $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ не находятся в равновесии с (αFe)-фазой.

Система Ce-Co-Fe. Литературные данные о фазовых равновесиях в системе Ce-Co-Fe ограничиваются одной работой, в которой представлены фрагменты проекции поверхности ликвидус и изотермического сечения при 450 °C, причем основанные на устаревших версиях

ограничивающих бинарных систем. Поэтому, диаграмма состояния системы Fe-Co-Ce изучена в данной работе при кристаллизации и при температуре 900 °С во всей области концентраций на литых и отожженных при 1050 и 900 °С сплавах 46 различных составов. Построенные проекции поверхностей ликвидус и солидус системы во всей области концентраций на основе полученных в этой работе данных приведены на рис. 8.

Показано, что большинство фаз на основе бинарных соединений имеют широкие области гомогенности. Тройных соединений в системе Ce-Co-Fe не обнаружено. В данной работе обнаружено, что изостехиометрические соединения $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ (структура типа $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$, $hR57-R-3m$) и $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ (структура типа $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$) образуют непрерывный ряд твердого раствора $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ при температуре солидус и при 900 °С. Изоструктурные фазы Лавеса Fe_2Ce и Co_2Ce (структура типа MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) также образуют непрерывный ряд твердого раствора $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ как при температурах солидуса так и при 900 °С.

Большинство бинарных фаз, за исключением $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ и $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$, демонстрирует заметную растворимость третьего компонента. CeCo_3 (структура типа PuNi_3 , $hR36-R-3m$) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и растворяет до 58 ат. % Fe. Растворимость Fe в CeCo_5 и Ce_2Co_7 при температуре солидус достигает 26 и 22 ат.%, соответственно.



○ – состав сплавов, ● – двухфазные образцы, ● – трехфазные образцы, Δ – данные МРСА

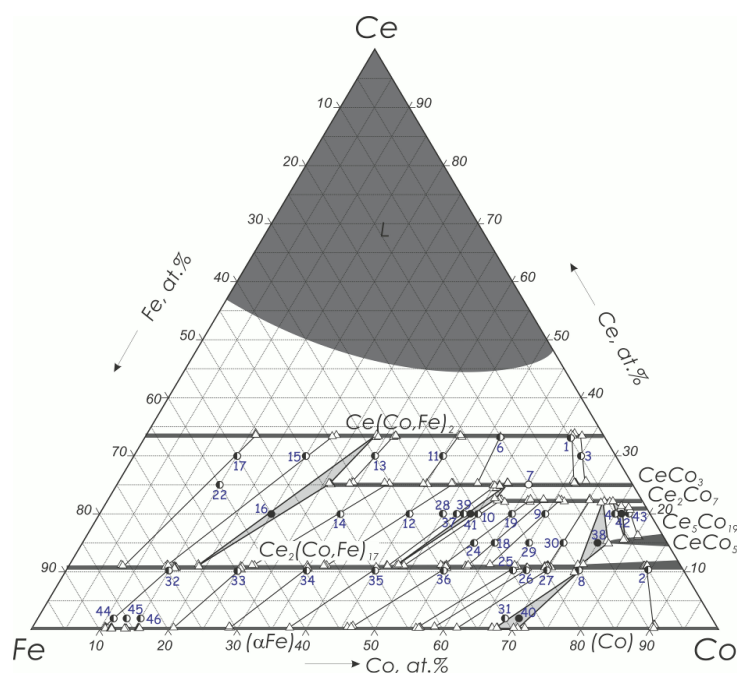
Рисунок 8 – Проекция поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы Ce-Co-Fe

Поверхность ликвидус системы Fe-Co-Ce (рис. 8 а) характеризуется наличием полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов $(\gamma\text{Fe,Co})$, (δFe) , (δCe) , (γCe) и бинарных соединений $(\text{Fe,Co})_{17}\text{Ce}_2$, $(\text{Fe,Co})_2\text{Ce}$, Co_5Ce , $\text{Co}_{19}\text{Ce}_5$, Co_7Ce_2 , Co_3Ce и $\text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$, разделенных

соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в пяти четырехфазных инвариантных равновесиях.

Поверхность солидус системы Fe-Co-Ce (рис. 8 б) характеризуется наличием пяти трехфазных областей $(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$, $\text{Ce}_5\text{Co}_{19} + \text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$, $\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}_2\text{Co}_7$, $\text{Ce}_2\text{Co}_7 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$ и $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ и соответствующих двухфазных областей. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания четырехфазных инвариантных реакций эвтектического типа $L_E \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co, Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ и переходного типа $L + \text{Ce}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$, $L + \text{CeCo}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_7 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$, $L + \text{Ce}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$ и $L + \text{CeCo}_3 \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$, происходящих при температурах 416, 1100, 1057, 1036 и 933 °C, соответственно.

Систему Co-Fe-Ce в данной работе исследовали также при температуре 900 °C во всей области концентраций. В результате исследования сплавов, отожженных при 900 °C в течение 90-180 часов, впервые построено изотермическое сечение системы при этой температуре, которое представлено на рис. 9. В области концентраций до 33,3 ат.% Ce изотермическое сечение при 900 °C практически подобно проекции поверхности солидус. Различия заключаются в уменьшении растворимости третьего компонента в каждой из фаз и, таким образом, в сдвиге углов трехфазных областей. Поскольку большинство фаз имеют значительные области гомогенности, то эти сдвиги значительны. Кроме того, при 900 °C появляется трехфазная область $(\alpha\text{Fe}) + (\alpha\text{Co}) + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$, а богатая церием область системы при 900°C характеризуется наличием широкой области жидкой фазы.



○ - однофазный образец, ● - двухфазный образец, ● - трехфазный образец, Δ - данные МРСА

Рисунок 9 – Изотермическое сечение системы Ce-Co-Fe при 900 °C

Система Ce-Ni. При исследовании тройной системы Ce-Fe-Ni в данной работе впервые найдено новое бинарное соединение $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$. Исследование кристаллической структуры позволили определить ромбоэдрическую структуру нового соединения типа $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ($hR72-R-3m$) с параметрами решетки $a = 4.924$ (1), $c = 48.418$ (5) Å (рис. 10). Микроструктура литого сплава состава $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ показана на рис. 11. Установлено, что соединение $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ образуется по перитектической реакции $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ при 1123 °C (рис. 12). Диаграмма состояния системы Ce-Ni с нашими уточнениями представлена на Рисунке 13.

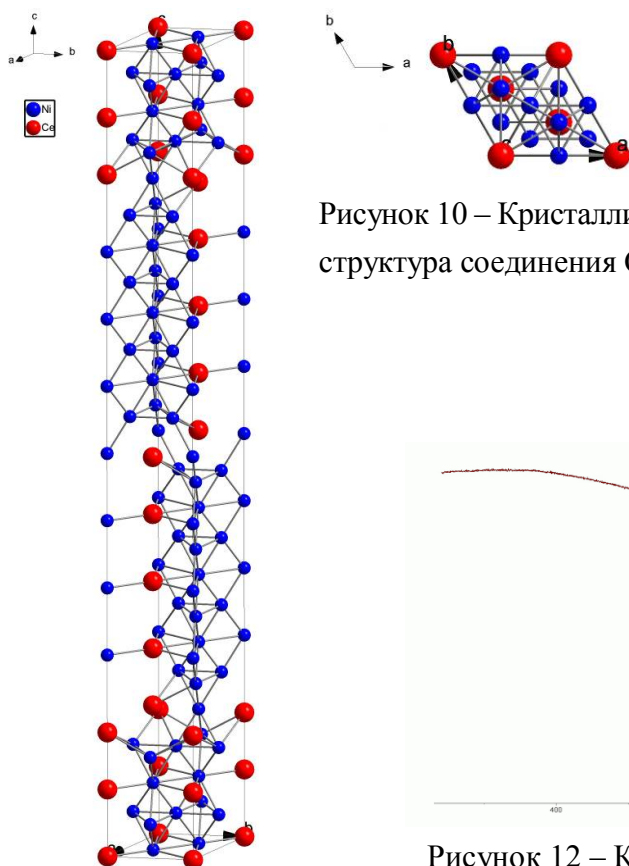


Рисунок 10 – Кристаллическая структура соединения $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$

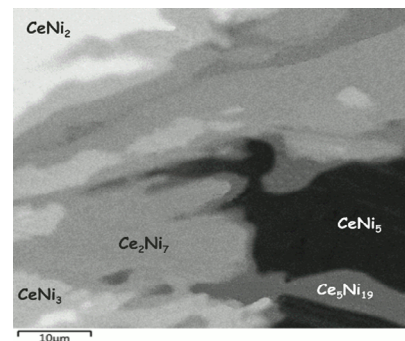


Рисунок 11 – Микроструктура литого сплава состава $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$

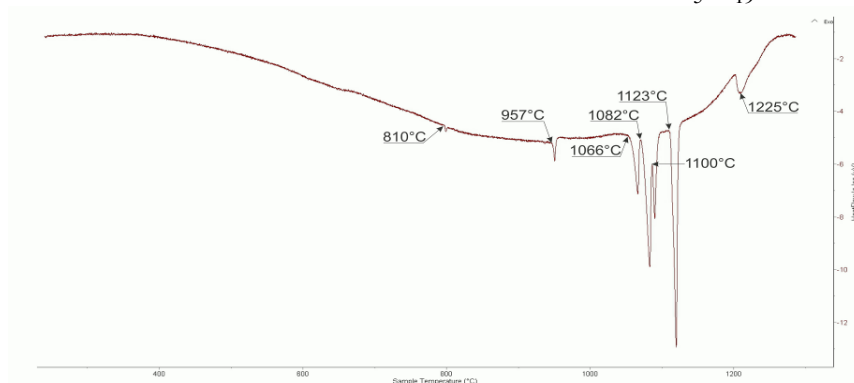
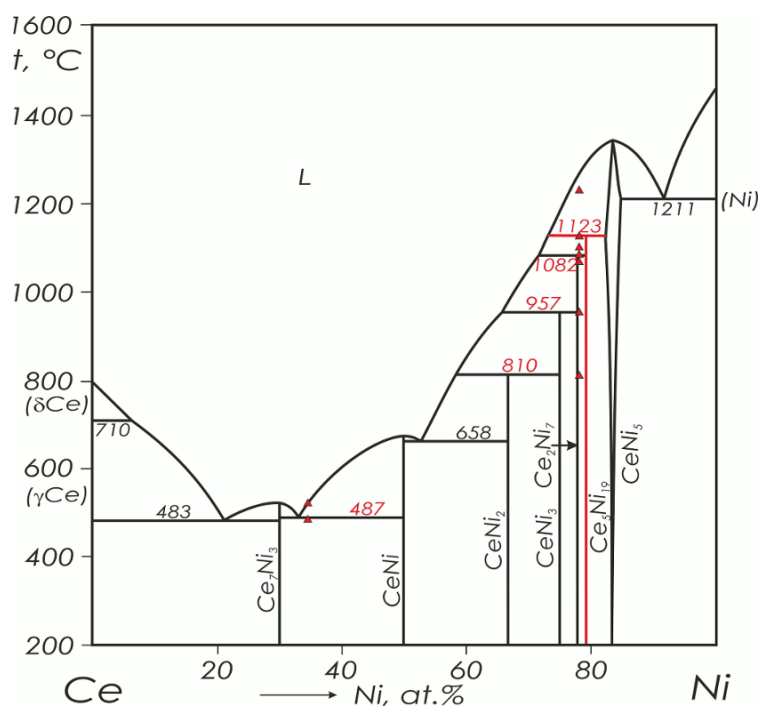


Рисунок 12 – Кривая нагрева литого сплава состава $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$

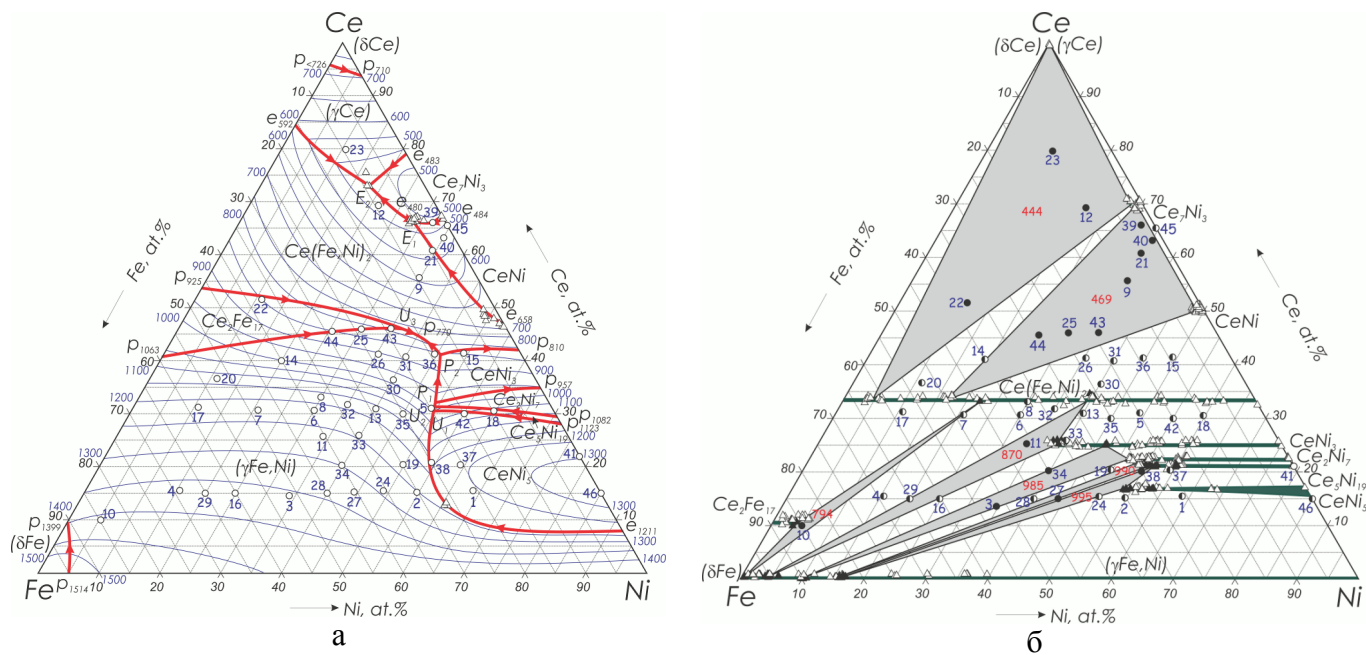
Система Ce-Fe-Ni. Литературные данные о фазовых равновесиях в системе Ce-Fe-Ni ограничиваются одной работой, в которой представлен фрагмент изотермического сечения при температуре 750 °C на основе исследования 5 сплавов. При этом, Данные о фазовых равновесиях при кристаллизации полностью отсутствуют. Поэтому, диаграмма состояния системы Fe-Ni-Ce изучена в данной работе при кристаллизации и при температурах 950 и 750 °C во всей области концентраций на литых и отожженных при этих температурах сплавах 46 различных составов. Построенные впервые проекции поверхностей ликвидус и солидус системы во всей области концентраций на основе полученных в этой работе данных приведены на рис. 14. Показано, что большинство фаз на основе бинарных соединений имеют области гомогенности глубоко уходящие в тройную систему, что сопровождается значительными изменениями параметров решетки в зависимости от состава фазы. Тройных соединений в системе Ce-Ni-Fe не обнаружено.



Δ – данные ДТА при нагреве

Рисунок 13 – Диаграмма состояния системы Ce-Ni

В данной работе впервые показано, что изоструктурные фазы Лавеса Fe_2Ce и Ni_2Ce (структура типа MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) образуют непрерывный ряд твердого раствора $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Fe})_2$ как при температуре солидус так и при 750 °C.



○ - состав образца, ● - двухфазный образец, • - трехфазный образец, Δ и ▲ - данные МРСА

Рисунок 14 – Проекция поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы Ce-Fe-Ni

Среди бинарных соединений CeNi_3 (структура типа PuNi_3 , *hR36-R-3m*) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и растворяет до 35,4 ат.% Fe. Растворимость Fe в Ce_2Ni_7 и CeNi_5 при температуре солидус достигает 25,6 и 29,4 ат.%, соответственно. Области гомогенности остальных фаз существенно меньше.

Поверхность ликвидус системы Fe-Ni-Ce (рис. 14 а), характеризуется наличием полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ($\gamma\text{Ni,Fe}$), (δFe), (δCe), (γCe) и бинарных соединений Ce(Ni,Fe)_2 , CeNi_5 , Ce_2Ni_7 , CeNi_3 , CeNi , Ce_7Ni_3 , $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в семи четырехфазных инвариантных равновесиях.

Поверхность солидус системы Ce-Ni-Fe (рис. 14 б) характеризуется наличием семи трехфазных областей (γCe) + Ce_7Ni_3 + Ce(Ni,Fe)_2 , Ce_7Ni_3 + CeNi + Ce(Ni,Fe)_2 , Ce(Ni,Fe)_2 + $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ + ($\gamma\text{Ni,Fe}$), Ce(Ni,Fe)_2 + CeNi_3 + ($\gamma\text{Ni,Fe}$), CeNi_3 + Ce_2Ni_7 + ($\gamma\text{Ni,Fe}$), Ce_2Ni_7 + $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ + CeNi_5 и Ce_2Ni_7 + CeNi_5 + ($\gamma\text{Ni,Fe}$) и соответствующих двухфазных областей.

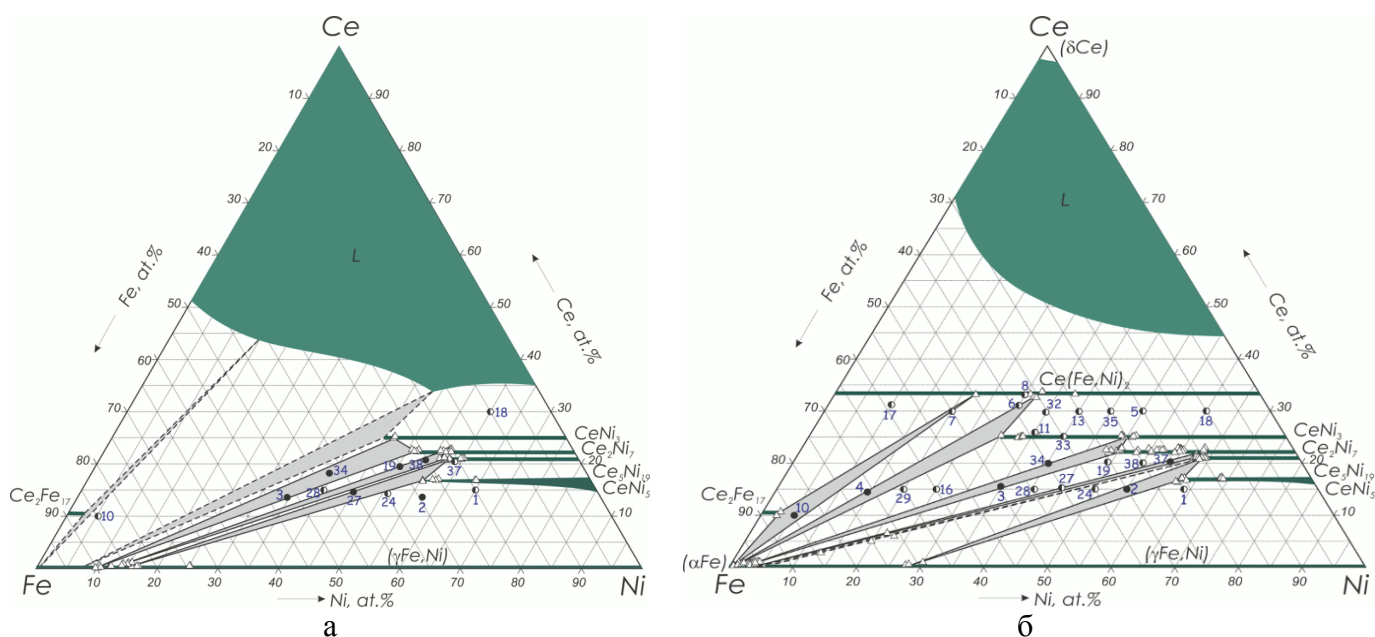
Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания четырехфазных инвариантных реакций, двух эвтектического типа $L \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi} + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$, $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$, двух перитектического типа $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{CeNi}_3$, $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_3 \rightleftharpoons \text{Ce(Fe,Ni)}_2$ и трех переходного типа $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, $L + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$, $L + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$, происходящих при температурах 469, 444, 985, 870, 995, 990 и 794 °C соответственно. В двухфазной области ($\gamma\text{Fe, Ni}$) + Ce(Fe, Ni)_2 поверхности солидус наблюдается минимум температуры при 770 °C, а в двухфазной области Ce(Fe,Ni)_2 + Ce_7Ni_3 – максимум температуры при 480 °C.

Систему Fe-Ni-Ce в данной работе исследовали также при температурах 950 и 750 °C во всей области концентраций на образцах отожженных в течение 90-185 ч. Впервые построены изотермические сечения системы при этих температурах во всей области концентраций, которые представлены на рис. 15.

При температуре 950 °C фаза Лавеса Ce(Fe,Ni)_2 не принимает участия в равновесиях, она образуется при более низкой температуре. Кроме того, при 950 °C появляются две трехфазные области с участием жидкой фазы $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_3$.

Фаза ($\gamma\text{Fe, Ni}$) определяет характер фазовых равновесий в системе при 950 °C (рис. 15 а) и сосуществует со всеми фазами ограничивающих бинарных систем, а именно L , CeNi_5 , $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, Ce_2Ni_7 , CeNi_3 , $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, образуя пять трехфазных областей ($\gamma\text{Fe,Ni}$) + CeNi_5 + $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, ($\gamma\text{Fe,Ni}$) +

$\text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$, $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{CeNi}_3$, $\text{L} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_3$, $\text{L} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ и соответствующие двухфазные области.



○ - двухфазный образец, ● - трехфазный образец, Δ - данные МРСА

Рисунок 15 – Изотермические сечения системы Ce-Fe-Ni при 950 (а) и 750 °С (б)

Изотермическое сечение при 750 °С (рис. 15 б) в области концентраций до 33,3 % (ат.) Ce по характеру подобно проекции поверхности солидус. Отличия связаны лишь с изменением растворимости третьего компонента в каждой из фаз и, таким образом, сдвиге углов трехфазных областей. Поскольку большинство фаз при 750 °С имеют широкие области гомогенности, эти сдвиги значительны. Кроме того, при температуре 750 °С появляется (αFe) -фаза и, соответственно, трехфазная область с ее участием $(\alpha\text{Fe}) + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$.

Фазы (αFe) и $(\gamma\text{Fe,Ni})$ определяют характер фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni при температуре 750 °С и сосуществуют со всеми фазами системы: CeNi_3 , $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, Ce_2Ni_7 , CeNi_3 , $\text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2$ и $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ образуя шесть трехфазных областей $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_3 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, $(\alpha\text{Fe}) + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{CeNi}_3$, $(\alpha\text{Fe}) + \text{CeNi}_3 + \text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2$ и $(\alpha\text{Fe}) + \text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2 + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, а также соответствующие двухфазные области.

Экспериментальное исследование термодинамических свойств фаз Fe_2Ce , $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ и $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ (τ_1). В данной работе исследованы энтальпии образования бинарных интерметаллических фаз Fe_2Ce и $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ системы Fe-Ce и тройной интерметаллической фазы $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ (τ_1) разного химического состава системы Fe-Mn-Ce. Согласно данным МСА и РФА все исследованные образцы являются однофазными

Бинарные соединения $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ и Fe_2Ce . Энтальпии образования соединений $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ и Fe_2Ce в данной работе измеряли методом калориметрии сброса в алюминиевую ванну. Энтальпия

образования $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ таким методом ранее не измерялась. В настоящей работе энтальпия образования ΔH°_f фазы $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ определена как $+ 2,5 \pm 0,3$ кДж моль⁻¹ атом⁻¹ (табл. 1). Энтальпия образования ΔH°_f фазы Лавеса Fe_2Ce определена нами как $-7,3 \pm 2,0$ кДж моль⁻¹ атом⁻¹ (табл. 1). Следует отметить, что энтальпию образования Fe_2Ce ранее не измеряли.

Тройное соединение $\text{Fe}_{13,1-11,0}\text{Mn}_{3,9-6,0}\text{Ce}_2$ (τ_1). Энтальпия образования тройной интерметаллической фазы $\text{Fe}_{13,1-11,0}\text{Mn}_{3,9-6,0}\text{Ce}_2$ (τ_1) ($\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$, $\text{Fe}_{12,6}\text{Mn}_{4,4}\text{Ce}_2$ и $\text{Fe}_{13,1}\text{Mn}_{3,9}\text{Ce}_2$) также измерена нами впервые методом калориметрии сброса в алюминиевую ванну (табл. 1). Следует отметить, что энтальпию образования $\text{Fe}_{13,1-11,0}\text{Mn}_{3,9-6,0}\text{Ce}_2$ ранее не измеряли.

Таблица 1 – Энтальпия образования $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ и Fe_2Ce и $\text{Fe}_{13,1-11,0}\text{Mn}_{3,9-6,0}\text{Ce}_2$ (τ_1) при 298.15 К

Соединение	ΔH°_f , кДж/моль/атом
$\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$	$+ 2,5 \pm 0,3$
Fe_2Ce	$-7,3 \pm 2,0$
$\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$	$-7,0 \pm 0,2$
$\text{Fe}_{12,6}\text{Mn}_{4,4}\text{Ce}_2$	$-4,8 \pm 0,2$
$\text{Fe}_{13,1}\text{Mn}_{3,9}\text{Ce}_2$	$-2,4 \pm 0,2$

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения фазовых равновесий в шести трехкомпонентных системах Fe-РЗМ-С и Fe-РЗМ-ПМ (РЗМ = La, Ce; ПМ = Co, Ni) впервые построены диаграммы состояния трехкомпонентных систем, которые представлены в виде проекций поверхностей ликвидус, солидус, диаграмм плавкости, изотермических сечений и схем реакций.

2. Показано, что система La-Fe относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектики $1 \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ определены как 788 °С и 88 ат.% La. Кроме того, показано, что аллотропное превращение $(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$ протекает по метатектической реакции $(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons L + (\gamma\text{Fe})$ при 1383 °С, а не при перитектической реакции при 1400 °С, как показано было ранее. При этом жидкая фаза в этой реакции содержит ~50 ат. % La, в то время как согласно литературным данным намного меньше.

3. Установлено наличие замкнутого купола расслоения в жидкой фазе в тройной системе La-Fe-C. Показано, что тройное соединение $\text{La}_{3,67}\text{FeC}_6$ (τ) образуется по перитектической реакции $L + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$ при температуре 1250 °С.

4. Подтверждено образование тройного соединения в системе Fe-Ce-C при 1100 °C. Его точный состав определен как $23\text{Fe}-29\text{Ce}-48\text{C}$. Показано, что тройное соединение τ определяет характер фазовых равновесий в системе и сосуществует с большинством фаз ограничивающих бинарных систем.

5. В системе La-Fe-Co подтверждено существование тройного соединения $(\text{Co}, \text{Fe})_{17}\text{La}_2$ (τ) (тип структуры $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $R-3m$). Показано, что соединение образуется по перитектической реакции $L + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau$ при ~ 1000 °C и имеет широкую область гомогенности. При этом, его область гомогенности расположена вдоль изоконцентраты 11 ат.% La, а не 15 ат.% La как было показано ранее. Среди бинарных соединений Co_{13}La (структура типа NaZn_{13} , $cF112-Fm-3c$) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и растворяет до 45 ат.% Fe. Все бинарные фазы имеют переменный состав по концентрациям Fe и Co при постоянном содержании La.

6. В системе Ce-Fe-Co установлено образование двух непрерывных рядов твердых растворов $\text{Ce}_2(\text{Co}, \text{Fe})_{17}$ (структура типа $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $hR57-R-3m$) и $\text{Ce}(\text{Co}, \text{Fe})_2$ (структура типа MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) как при температуре солидус так и при 900 °C, которые содержат 11 и 33,3 ат.% Ce, соответственно, путем взаимного замещения атомов Fe и Co. Показано, что большинство бинарных фаз, за исключением $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$, обладают значительной растворимостью третьего компонента. Все бинарные фазы имеют переменный состав по концентрациям Fe и Co при постоянном содержании Ce.

7. При исследовании тройной системы Ce-Fe-Ni найдено новое бинарное соединение $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$. Установлена его кристаллическая структура как ромбоэдрическая (структура типа $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$, $hR72-R-3m$) с параметрами решетки $a = 4.924$ (1), $c = 48.418$ (5) Å. Показано, что соединение образуется по перитектической реакции $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ при 1123 °C.

8. Показано, что фаза $(\gamma\text{Fe}, \text{Ni})$ играет доминирующую роль в формировании фазовых равновесий в тройной системе Fe-Ni-La, область ее первичной кристаллизации занимает наибольшую часть поверхности ликвидус, а поверхность солидуса системы характеризуется сосуществованием $(\gamma\text{Fe}, \text{Ni})$ -фазы с практически всеми фазами ограничивающих бинарных систем, кроме $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ и LaNi_3 .

9. Установлено образование непрерывного ряда твердого раствора $\text{Ce}(\text{Fe}, \text{Ni})_2$ между изоструктурными фазами Лавеса CeFe_2 и CeNi_2 (структура типа MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$) при температуре солидус, а также при 750 °C, который расположен вдоль изоконцентраты 33,3 % (ат.) Ce путем взаимного замещения атомов Fe и Ni. Показано, что практически все бинарные фазы, за исключением $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$, обладают значительной растворимостью третьего компонента. Все бинарные фазы имеют переменный состав по концентрациям Fe и Ni при постоянном содержании Ce.

10. Измерены энтальпии образования фазы Лавеса-C15 Fe_2Ce и тройной фазы $\text{Fe}_{13.3-11.0}\text{Mn}_{3.7-6.0}\text{Ce}_2$ (τ_1) системы Fe-Mn-Ce методом калориметрии сброса. Показано, что энтальпия образования тройной фазы τ_1 , которая имеет тот же тип кристаллической структуры, что и $\alpha\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$, имеет более положительные значения, чем ромбоэдрическая модификация $\beta\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$. При этом гексагональная низкотемпературная модификация $\alpha\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$ не наблюдалась.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Mardani M., Fartushna I., Khvan A., Cheverikin V., Ivanov D., Kondratiev A., Dinsdale A. Phase equilibria in the Fe-Ce-C system at 1100°C // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 730. – P. 352-359.
2. Fartushna I., Mardani M., Khvan A., Donkor E., Cheverikin V., Kondratiev A., Dinsdale A. Investigation of phase equilibria in the Ce-Co-Fe system during solidification // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 735. – P. 1682-1693.
3. Fartushna I., Mardani M., Khvan A., Cheverikin V., Ivanov D., Kondratiev A., Dinsdale A. Phase equilibria in the Ce-Co-Fe-system at 900°C // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – V. 765. – P. 644-649.
4. Khvan A.V., Mardani M., Fartushna I.V., Syutkin E.A., Cheverikin V.V., Dinsdale A.T. An experimental investigation of the thermodynamic properties of $\beta\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$, Fe_2Ce , and ternary $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$ (τ_1) intermetallic phases // *Thermochimica Acta*. – 2019. – V. 672. – P. 1-8.
5. Mardani M., Fartushna I., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. Experimental investigation of phase transformation in Ce-Fe-Ni system // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – V. 781. – P. 524-540.
6. Fartushna I., Mardani M., Khvan A., Cheverikin V., Gorshenkov M., Dinsdale A. Experimental investigation of phase equilibria in the Ce-Fe-Ni system at 950 and 750°C // *Calphad*. – 2019. – V. 64. – P. 284-291.
7. Mardani M., Fartushna I., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. Experimental investigation of phase transformations in the La-Fe and La-Fe-C systems // *Calphad*. – 2019. – V. 65. – P. 370-384.
8. Fartushna I., Mardani M., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. Experimental Investigation of the Fe-Co-Ce System // *CALPHAD XLVI* – June 11 to June 16, 2017, Saint-Malo, France.
9. Mardani M., Fartushna I., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. Experimental study on the Fe-C-La system // *CALPHAD XLVI* – June 11 to June 16, 2017, Saint-Malo, France.
10. Mardani M., Fartushna I., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. An experimental study on thermodynamic properties and phase diagram of Ce-Ni-Fe System // *CALPHAD XLVII* – May 27 to June 1, 2018, Juriquilla, Querétaro, México.
11. Fartushna I., Mardani M., Khvan A., Cheverikin V., Dinsdale A. Experimental study of the phase equilibria in the Co-Fe-La system // *CALPHAD XLVII* – June 2 to June 7, 2019, Singapore.