

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

ВВЕДЕНИЕ	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 Tb-Fe	14
1.2.4. Система Ho-Fe	15
1.2.5. Система Sm-Co	18
1.2.6. Система Tb-Co	20
1.3 Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах	21
1.3.1 Система Sm-Fe-Co	21
1.3.2 Система Tb-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 Tb-Co и Tb-Co-Fe	32
3.1.1. Результаты исследования системы Tb-Co	32
3.1.2. Результаты исследования системы Tb-Fe-Co	36
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	53
3.2.1 Результаты исследования системы Sm-Co	53
3.2.2. Результаты исследования системы Sm-Fe	57
3.2.3. Результаты исследования системы Sm-Fe-Co	58

3.3. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Ho-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
Список использованных источников	97
Приложение 1. Системы Tb-Co и Tb-Co-Fe.....	102
Приложение 2. Системы Sm-Co и Sm-Co-Fe	115
Приложение 3. Система Ho-Fe	130

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств фаз в системах переходных (ПМ, Me) 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, Tb 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 SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 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 Tb-Co 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 Ho-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 Ho 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 REMe_2 [13] или соединениях с большим содержанием редкоземельного элемента $\text{RE}_{12}\text{Co}_7$ [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.

Объектами исследования 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 Tb-Co и Tb-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.

Предметом исследования являются фазовые равновесия и термодинамические свойства стехиометрических соединений и кристаллических фаз переменного состава.

Цель работы 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 отжига 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 Tb-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 Tb₂Co₁₇, Ho₂Co₁₇, Er₂Co₁₇, Tb₂Co₇ и HoFe₃ при 298.15 К .

Научная новизна

В результате проведенных исследований экспериментально изучены фазовые равновесия в системах Tb-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 °С системы Tb-Fe-Co во всем диапазоне концентраций, а также политермические (вертикальные) сечения диаграммы с содержанием тербия 20, 30 и 40 ат.% Tb, предложена последовательность протекающих процессов (схемы реакций);
- установлено, что соединения Tb₂(Fe,Co)₁₇, Tb(Fe,Co)₃ и Tb(Fe,Co)₂ образуют непрерывные ряды твердых растворов, при этом соединения TbCo₅ и Tb₂Co₇ 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 $\text{Ho}_{1.88}\text{Co}_{17.12}$, $\text{Er}_{1.75}\text{Co}_{17.25}$, Tb_2Co_7 и HoFe_3 при 298.15 К (25 °С).

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 °С и предложена схема реакций в системе Sm-Fe-Co. Установлено, что в системе протекают альтернативные (по сравнению с предложенными ранее) реакции $\text{Lu}_2 + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$, $\text{Lu}_3 + \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ и $\text{Lu}_1 \rightleftharpoons (\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$. Доказано существование фаз $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ и Sm_5Co_2 , идентифицированы фазовые равновесия с их участием;
- Уточнено значение стандартной энтальпии образования соединения $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$ при 298.15 К (25 °С).

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 (РСА) 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 Tb-Co, Sm-Fe, Sm-Co и Ho-Fe в виде диаграмм «состав-температура» с идентификацией фазовых полей и координат неинвариантных точек;
- результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в системах Tb-Fe-Co и Sm-Fe-Co в виде диаграмм плавкости, проекций поверхностей ликвидуса и солидуса, политермических сечений при фиксированных количествах РЗМ (Tb-Fe-Co), изотермических сечений при 1000 °С (Sm-Fe-Co, Tb-Fe-Co) и 1200 °С (Tb-Fe-Co), схем реакций;
- результаты определения стандартных энтальпии образования соединений $\text{Ho}_{1.88}\text{Co}_{17.12}$, $\text{Er}_{1.75}\text{Co}_{17.25}$, Tb_2Co_7 , HoFe_3 и $\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$ при 298.15 К (25 °С).

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 РФФИ №18-73-10219 Р, а также Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ МИСИС (№ К2-2019-003), 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 Co-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 Co-Sm не имеют аналогов для применения при повышенных температурах благодаря высокой температуре Кюри (727 °С и 920 °С для SmCo_5 и $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, соответственно и 312 °С для Nd-Fe-B). Легирование Tb помогает повысить рабочие температуры для Nd-Fe-B магнитов от комнатной температуры до ~180 °С [2]. Интерес также представляют магнитные материалы на основе системы Fe-Sm ($\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$), для которых можно получить сопоставимые с Sm-Co магнитами значения энергетического произведения (произведения напряженности магнитного поля (Н, А/м) 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 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$ или $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 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 магнитоотрицательных материалов и материалов для хранения водорода [1,21]. Аморфные сплавы системы Tb-Co используются для производства магнитооптических устройств, магнеторезистивных и магнитоотрицательных 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 REMe_2 (где Me – переходный металл, а RE – редкоземельный металл) [13], но также ведутся работы в области измерений магнетокалорического эффекта у соединений с большим содержанием редкоземельного элемента $\text{RE}_{12}\text{Co}_7$ [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-Me, 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 ($T_{пл RM} / T_{пл R}$) [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').

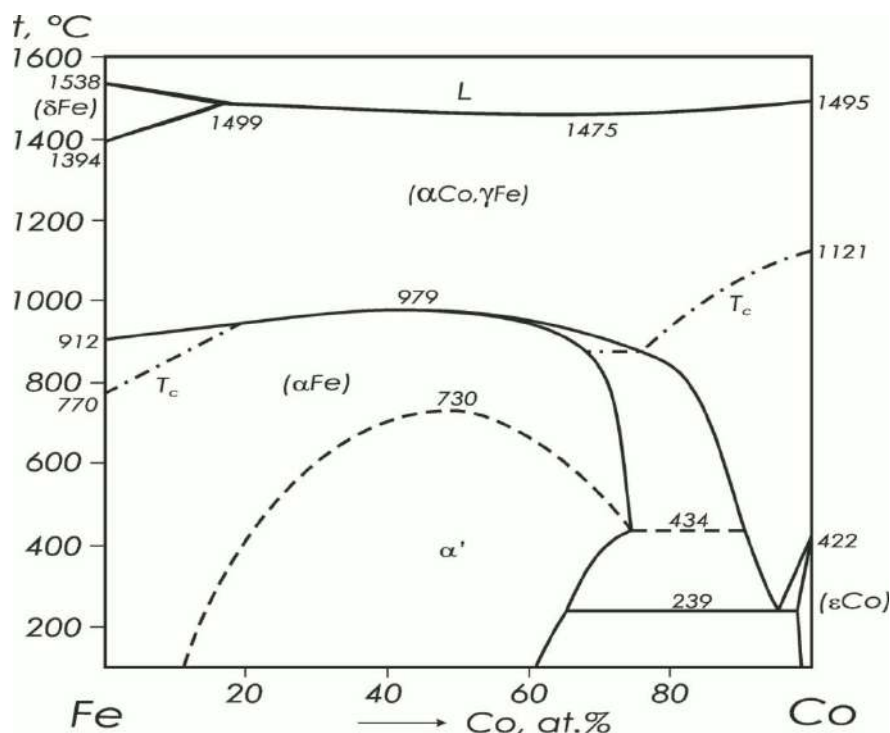


Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы Co-Fe [26]

При ~ 50 ат.% Co и 730 °C фаза ОЦК (αFe) превращается в упорядоченную кубическую структуру B2 со структурой типа CsCl (α'). Твердый раствор (γ) при температуре 239 °C и 94.7 ат.% Co распадается по эвтектидной реакции на (α') + (ϵCo).

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

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(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]
δFe	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.9315$	при >1394 °C [27]
γFe	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.6467$	при >912 °C [27]
αFe	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.8665$	при 25 °C [27]
($\alpha Co, \gamma Fe$)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.5950$	1000 °C, 50 ат.% Co [1]
$\alpha', CoFe$	CsCl, $cP2-Pm-3m$	$a = 2.8571$	400 °C, 50 ат.% Co [1]
		$a = 2.8553$	600 °C, 50 ат.% Co [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 К из работы Березуцкого и Иванова [30], а также с учетом данных по энтальпии образования и низкотемпературной теплоемкости соединения $Fe_{17}Sm_2$, 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.

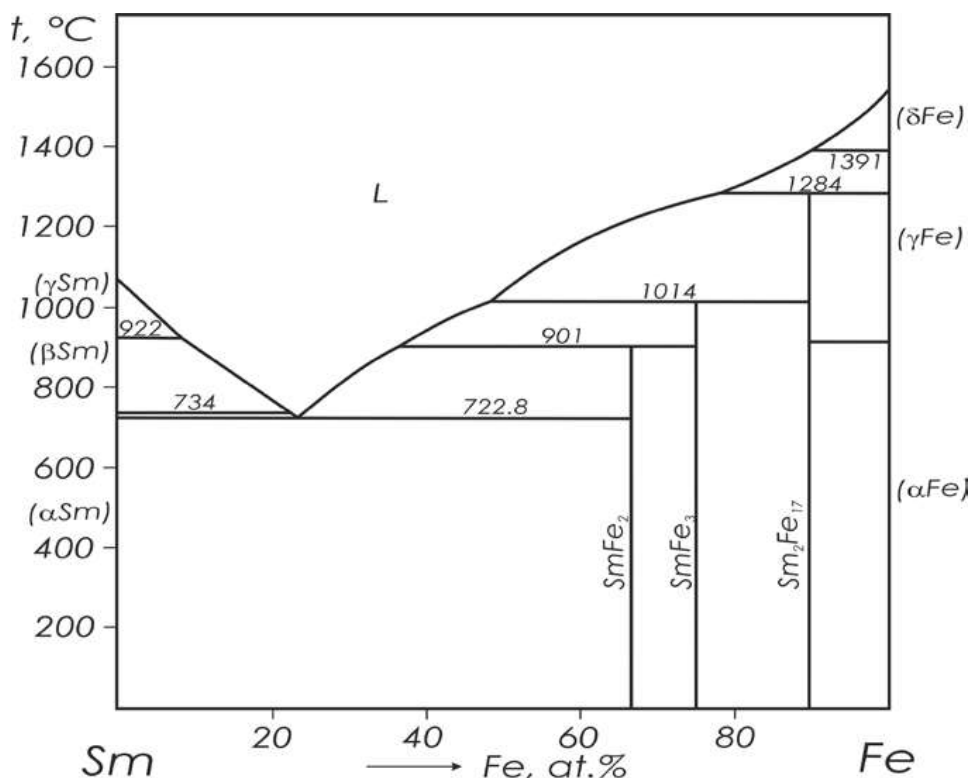


Рисунок 2 – Рассчитанная диаграмма состояния системы Sm-Fe [29]

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 $L + (\gamma Fe) \rightleftharpoons Sm_2Fe_{17}$, $L + Sm_2Fe_{17} \rightleftharpoons SmFe_3$ и $L + SmFe_3 \rightleftharpoons SmFe_2$ при температурах 1284, 1014 и 901 °C, соответственно [29]. Также в системе присутствует эвтектика $L \rightleftharpoons (\alpha Sm) + SmFe_2$ 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
(α Sm)	Sm, <i>hR9-R-3m</i>	$a = 3.6290, c = 2.6207$	при 25 °C Mas[27]
(β Sm)	Mg, <i>hP2-P6₃/mm</i>	$a = 3.6630, c = 5.8448$	[27]
(γ Sm)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	-	[27]
(δ Sm)	α La, <i>hP4-P6₃/mm</i>	$a = 3.618, c = 11.66$	при 25 °C, 4.0 GPa [27]
Sm ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , <i>hP38-P6₃/mmc</i>	$a = 8.490, c = 8.30$	L-B [33]
Sm ₂ Fe ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.570, c = 12.440$	Buschow [28]
SmFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.417$	Buschow [28]
SmFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5.187, c = 24.910$	Buschow [28]

1.2.3. Система Tb-Fe

Исследование системы Tb-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 Tb-Fe изучалась методами рентгеноструктурного, металлографического, микрорентгеноспектрального и дифференциального термического анализом. Диаграмма состояния системы Tb-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 Tb₂Fe₁₇ существует в двух полиморфных модификациях: высокотемпературной гексагональной (β Tb₂Fe₁₇) со структурным типом Th₂Ni₁₇ и низкотемпературной ромбоэдрической (α Tb₂Fe₁₇) со структурным типом Th₂Zn₁₇. Данные о температуре полиморфного превращения отсутствуют.

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

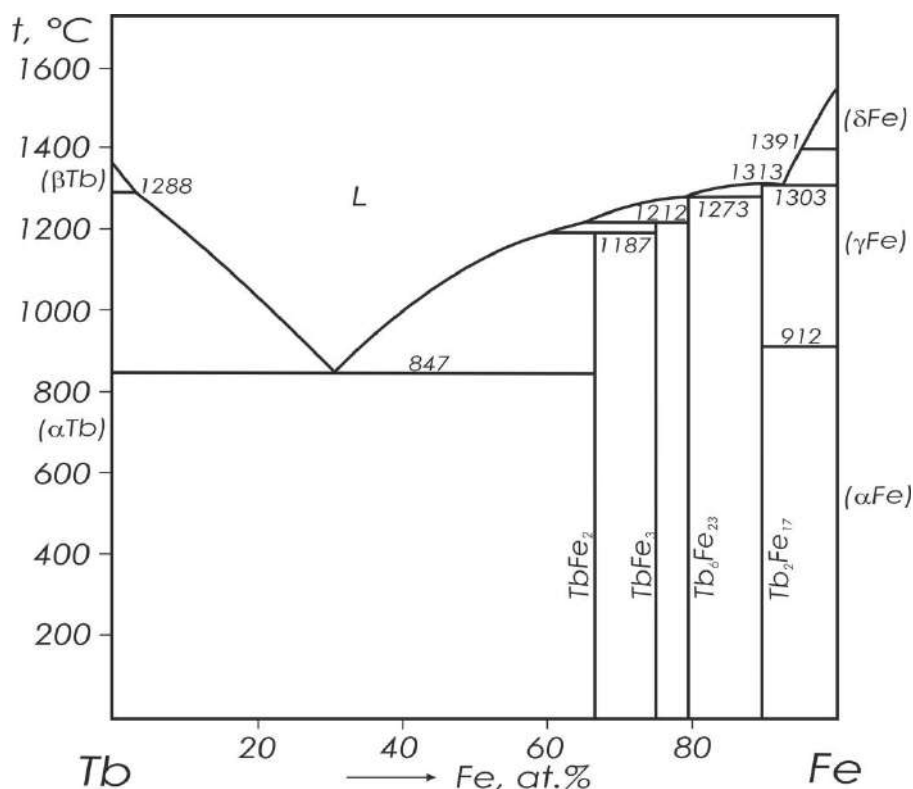


Рисунок 3– Диаграмма состояния системы Tb-Fe Rong и др [37]

Таблица 3 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Tb-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(βTb)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4.02$	при >1289 °C Mas [27]
(αTb)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 3.6336, c = 5.6966$	при 25 °C [27]
βTb ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , $hP38-P6_3/mmc$	$a = 8.472, c = 8.321$	Dariel и др [34]
		$a = 8.467, c = 8.309$	Buschow [38]
αTb ₂ Fe ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , $hR57-R-3m$	$a = 8.536, c = 12.429$	Dariel и др [34]
		$a = 8.49, c = 12.42$	Buschow [38]
Tb ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃ , $Fm3m$	$a = 8.504, c = 12.413$	Dariel и др [34]
TbFe ₃	PuNi ₃ , $hR36-R-3m$	$a = 5.139, c = 24.610$	Dariel и др [34]
		$a = 5.11(2), c = 24.42(8)$	Gilmore и Wang [39]
		$a = 5.135, c = 24.62$	Oesterreicher [40]
TbFe ₂	MgCu ₂ , $cF24-Fd-3m$ distorted MgCu ₂	$a = 7.3562(2)$	Villars [41]
		$a = 5.189, c = 12.821$	Dariel и др [34]

1.2.4. Система Ho-Fe

Единственное экспериментальное исследование системы Ho-Fe проведено в работе Рое и О'Кеefe [42] с использованием методов рентгеновской дифракции, металлографии и дифференциального термического анализа. В этой системе существуют четыре интерметаллические фазы: Ho₂Fe₁₇, Ho₆Fe₂₃, HoFe₃ и HoFe₂ (

Таблица 4). В работе Nassau и др [43] было обнаружено соединение HoFe_5 со структурным типом CaCu_5 , однако существование и стабильность данной фазы не были подтверждены другими авторами. Фазы $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ и $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ плавятся конгруэнтно при 1332 и 1343 °С, соответственно, а HoFe_3 и HoFe_2 образуются по перитектическим реакциям при 1293 и 1288 °С, соответственно [42].

В системе Ho-Fe протекают три эвтектические реакции: $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + (\gamma\text{Fe})$ при 1338 °С и 8.3 ат.% Ho, $L \rightleftharpoons \text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ при 1284 °С и 17.8 ат.% Ho и $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ при 875 °С и 63.1 ат.% Ho. Однако следует отметить, что на фазовой диаграмме, предложенной в работе [42], существует ряд особенностей, несовместимых с термодинамическими представлениями, отмеченными далее.

- Ликвидус $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ 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 HoFe_3 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 HoFe_2 , определенная в работе [42] составляет 1288 °С, что значительно ниже, чем ранее сообщалось в статье [44].
- Растворимость Ho в фазах (Fe), а также Fe в (Ho) не известна.
- С увеличением атомного номера наблюдается изменение типа плавления соединений REFe_2 от инконгруэнтного к конгруэнтному. Таким образом можно предположить, что фаза HoFe_2 , скорее всего образуется конгруэнтно, а не по перитектической реакции, как представлено в работе [42].

Данных по термодинамическим свойствам фаз системы Ho-Fe крайне мало. Значения низкотемпературной теплоемкости HoFe_2 приведены в работах [45,46]. Стандартные энтальпии образования $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ и HoFe_2 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].

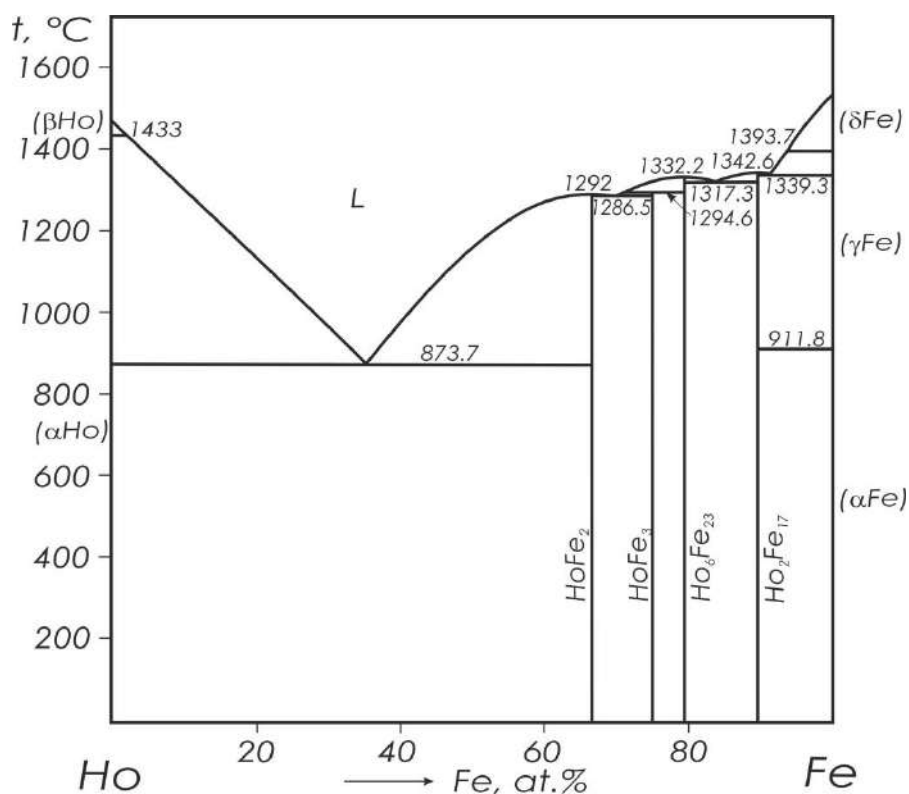


Рисунок 4 – Диаграмма состояния системы Ho-Fe согласно данным работы [50].

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 $L \rightleftharpoons \alpha$ Ho + HoFe₂ протекает при более высоких температурах, а состав жидкости смещен в сторону больших концентраций железа по сравнению с экспериментальными данными. Состав жидкости в эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \alpha$ Ho + HoFe₂, напротив, по расчётным данным оказался более богатым Ho по сравнению с экспериментальными данными. Авторы статьи Копаг и др [49] предложили модель, прогнозирующую более высокую устойчивость соединений Ho₂Fe₁₇ и Ho₆Fe₂₃ и немного отличающимися составами эвтектик $L \rightleftharpoons \alpha$ Ho + HoFe₂ и $L \rightleftharpoons \gamma$ Fe + HoFe₂. 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 и теоретические данные не позволяют разрешить противоречия в данной системе, таким образом, необходимы новые экспериментальные исследования системы Ho-Fe. По этой причине в настоящей работе фазовая диаграмма системы Ho-Fe детально изучена во всем диапазоне концентраций.

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

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(α Ho)	Mg, <i>hP2-P6₃/mmc</i>	$a = 3.5778, c = 5.6178$	при 25 °C [27]
(β Ho)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	-	[27]
Ho ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , <i>hP38-P6₃/mmc</i>	$a = 8.434, c = 8.284$	Buschow [38]
Ho ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃ , <i>cF116-Fm-3m</i>	$a = 12.032(1)$	O'Keefe [44]
HoFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5.084, c = 24.45$	O'Keefe [44]
HoFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF24-Fd-3m</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 Sm₂Co₁₇ со структурным типом Th₂Ni₁₇ и 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:

- согласно экспериментальным данным Buschow и van der Goot [51], температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons Sm_5Co_2 + SmCo_2$ составляет 575 °C, тогда как согласно экспериментальным данным Yuan и др. [58] и Ge [55] реакция протекает на 15 градусов выше при 590 °C;
- имеются существенные расхождения относительно температуры эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\gamma Sm) + Sm_3Co$. 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.

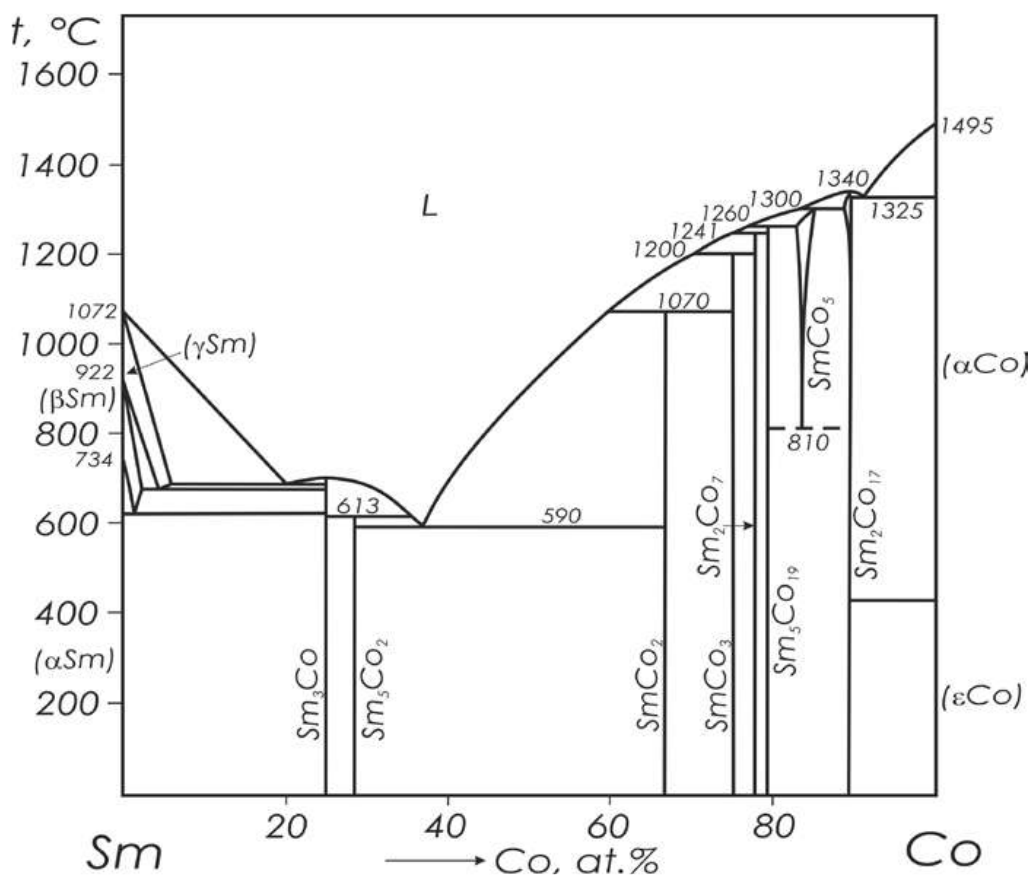


Рисунок 5 – Диаграмма состояния системы Sm-Co [61]

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

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
$\beta\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$	$a = 8.341, c = 8.153$	Lefevre и др [62]
$\alpha\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$, $hR57-R-3m$	$a = 8.400, c = 12.224$	Lefevre и др [62]
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$	$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$, $hR72-R-3m$	$a = 5.0314, c = 48.402$	Khan [63]
SmCo_5	CaZn_5 (CaCu_5), $P6/mmm$	$a = 4.995, c = 3.965$ $a = 4.939, c = 4.008$	Обогащенная Sm [51] Обогащенная Co [51]
$\alpha\text{Sm}_2\text{Co}_7$	Ce_2Ni_7 , $hP36-$ $P6_3/mmc$	$a = 5.041(5),$ $c = 24.327(10)$	Buschow [51]
$\beta\text{Sm}_2\text{Co}_7$	Gd_2Co_7 , $hR54-R-3m$	$a = 5.061, c = 36.504 (1)$	Khan [53]
SmCo_2	MgCu_2 , $cF24- Fd-3m$	$a = 7.260(3)$	Buschow [51]
SmCo_3	PuNi_3 , $hR36- R-3m$	$a = 5.050(4),$ $c = 24.590(10)$	Buschow [51]
Sm_5Co_2	Mn_5C_2 , $mS28-C2/c$	$a = 16.282(8), b =$ $6.392(5), c = 7.061$	Moreau и др [64]
Sm_3Co	Fe_3C , $oP16- Pnma$	$a = 7.090(5), b = 9.625(8),$ $c = 6.342(6)$	Buschow [51]

1.2.6. Система Tb-Co

Информация о результатах экспериментальных исследований диаграммы состояния системы Tb-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 °С, тогда как соединение Tb_4Co_3 образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftharpoons Tb_4Co_3$ при 690 °С. Остальные соединения образуются по перитектическим реакциям.

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

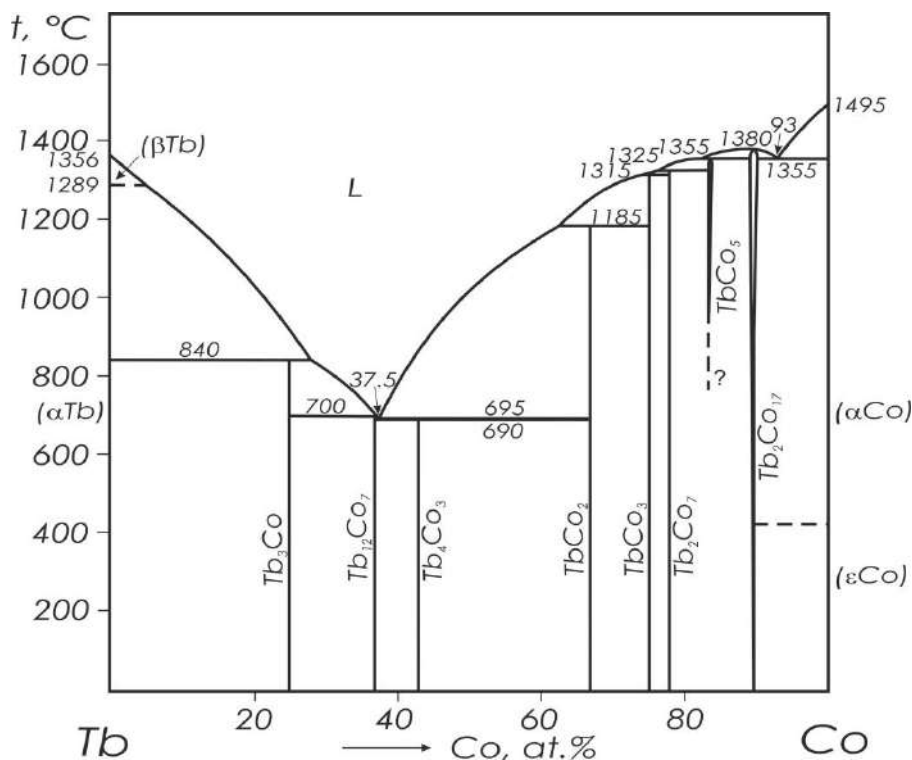


Рисунок 6 – Диаграмма состояния системы Tb-Co [65]

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

модификациях. Высокотемпературная модификация ($\beta\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$) имеет гексагональный тип структуры $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, тогда как низкотемпературная модификация ($\alpha\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$) имеет ромбоэдрический тип структуры $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ [38]. Температура превращения равна 1270 °С [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 ДТА, РФА, СЭМ и МРСА.

Таблица 6 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Tb-Co

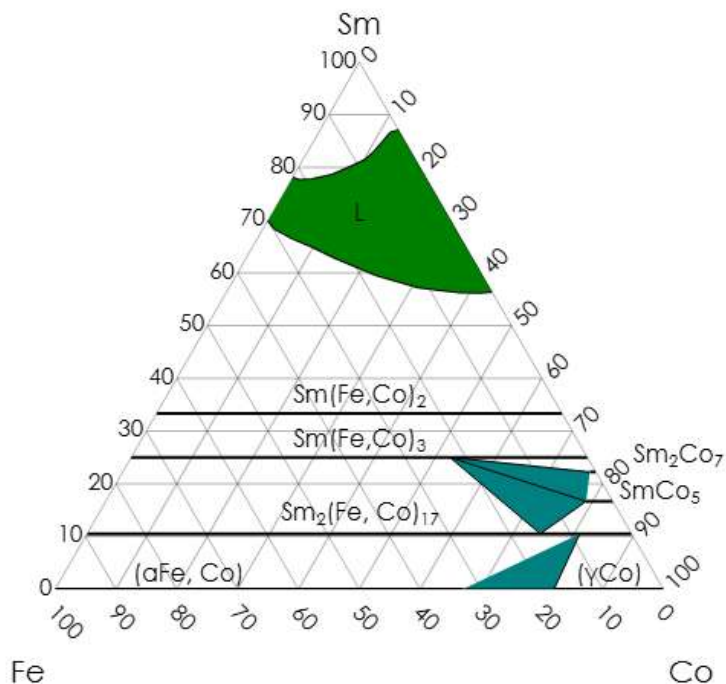
Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
$\beta\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$	$a = 8.348, c = 8.125$	Buschow [38]
$\alpha\text{Tb}_2\text{Co}_{17}$	$\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$, $hR57-R-3m$	$a = 8.344, c = 12.19$	Buschow [38]
		$a = 8.341(2), c = 12.152(4)$	Ostertag Strnat [67]
TbCo_5	CaCu_5 , $hP6-P6/mmm$	$a = 4.947, c = 3.982$	Haszko [68]
Tb_2Co_7	Gd_2Co_7 , $hR54-R-3m$	$a = 5.002, c = 36.21$	Ostertag [69]
		$a = 5.008, c = 36.18$	Buschow [70]
TbCo_3	PuNi_3 , $hR36-R-3m$	$a = 5.0156(3), c = 24.424(1)$	Dwight [71]
TbCo_2	MgCu_2 , $cF24-Fd-3m$	$a = 7.1952$	Harris и др [72]
	TbFe_2 , $R-3m$	$a = 5.090, c = 12.52$	Villars [73]
Tb_4Co_3	Ho_4Co_3 , $P6_3/m$	$a = 11.514, c = 4.007$	Lemaire и др [74]
$\text{Tb}_{12}\text{Co}_7$	$\text{Ho}_{12}\text{Co}_7$, $P2_1/c$	$a = 8.39, b = 11.32,$ $c = 13/97, \beta = 138,8^\circ$	Adams и др [75]
Tb_3Co	Fe_3C , $oP16-Pnma$	$a = 6.985, b = 9.380,$ $c = 6.250$	Buschow [76]

1.3 Фазовые равновесия в трехкомпонентных системах

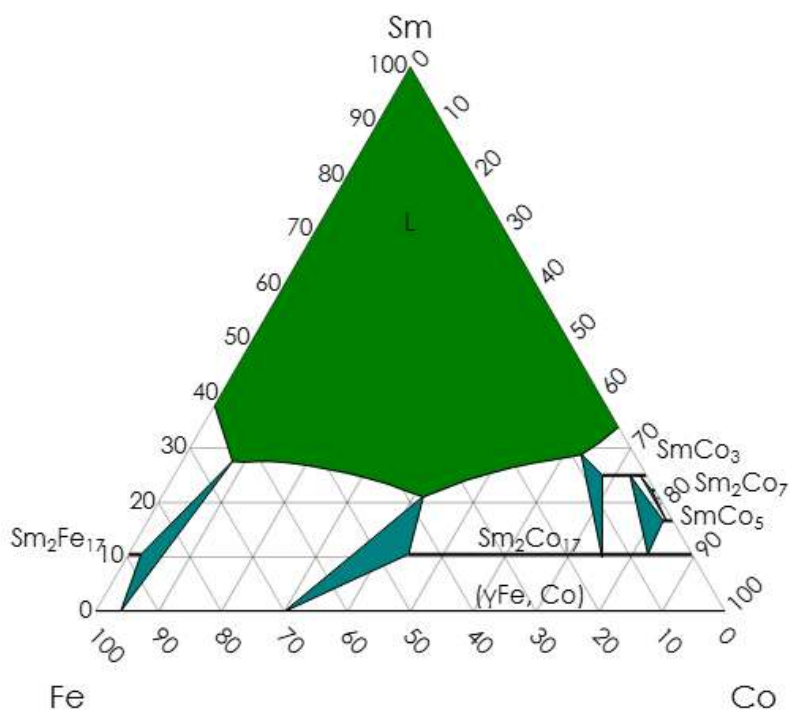
1.3.1 Система Sm-Fe-Co

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 °С (Рисунок 7), проведены исследования фазовых равновесий при 1200 °С, изучена кристаллизация некоторых сплавов с использованием ДТА, а также представлены результаты расчета тройной системы, основанные на экстраполяции энергии Гиббса фаз двойных систем. В работе [77] отмечено, что соединение $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ в исследуемых образцах не обнаружено. Обзор данной системы приведен в работе Raghavan [78]. Результаты расчетов с использованием еще одной

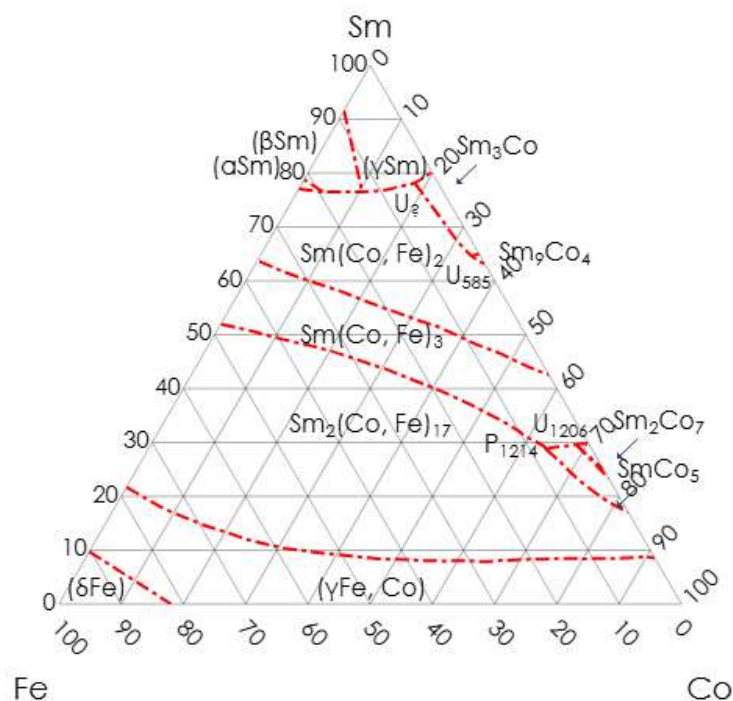
термодинамической модели представлены в работе Turchi и др [79], однако детали, в частности, параметры модели не опубликованы. Следует также отметить, что поверхность ликвидуса, построенная в работе [78] по данным работ [77], и рассчитанная в [79], существенно отличаются. Поэтому можно сделать вывод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



a



б

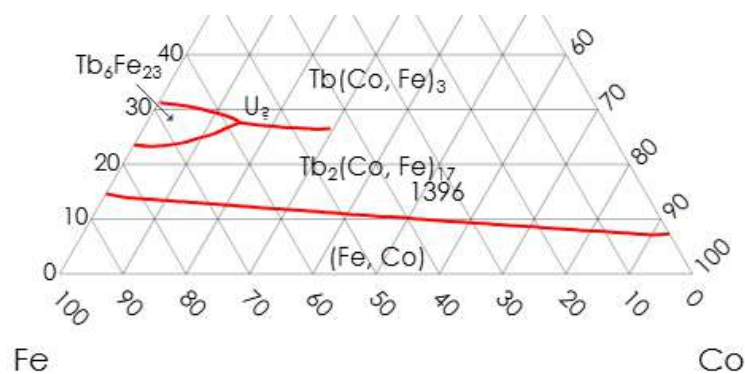


в

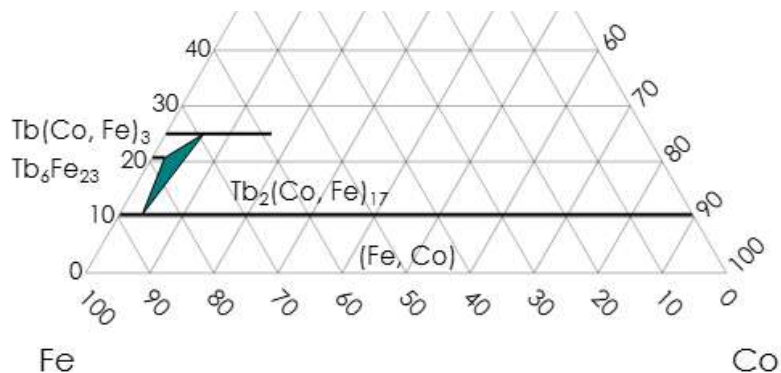
Рисунок 7 – Система Sm-Fe-Co: а) изотермическое сечение при 800 °С [77], б) изотермическое сечение при 1200 °С [78], в) поверхность ликвидуса [78].

1.3.2 Система Tb-Fe-Co

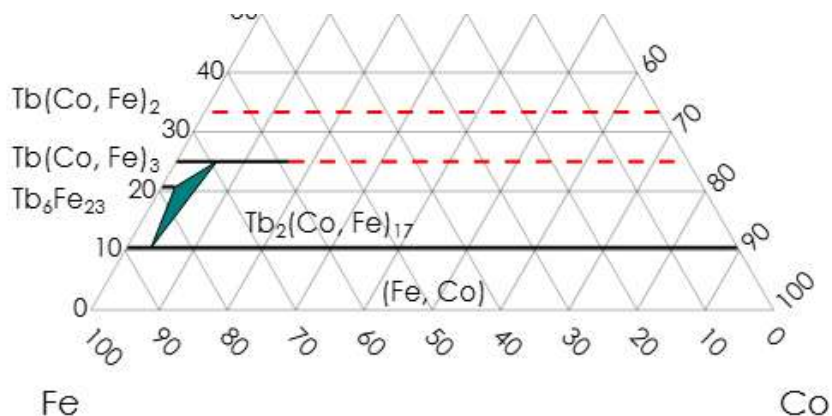
Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Tb-Fe-Co ограничиваются результатами одной работы Atiq [80], в которой на 5 сплавах, литых и отожженных при 1050 °С, построены фрагменты проекций поверхностей ликвидуса и солидуса и изотермического сечения при 1050 °С (Рисунок 8). При этом следует отметить, что на представленной автором проекции поверхности ликвидуса можно наблюдать нарушения правил геометрической термодинамики. Например, температурный минимум, зафиксированный авторами в области $L + (\gamma\text{Fe}, \alpha\text{Co}) + (\text{Fe}, \text{Co})_{17}\text{Tb}_2$ при 1360 °С ниже, чем температуры реакций $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co}) + \text{Co}_{17}\text{Tb}_2$ и $L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{Fe}_{17}\text{Tb}_2$ в ограничивающий бинарных системах Tb-Co и Tb-Fe, соответственно. Кроме того, представленные данные базируются на устаревших версиях ограничивающих бинарных систем.



a



б



в

Рисунок 8 – Система Tb-Fe-Co: а) проекция поверхностей ликвидуса ; б) проекция поверхностей солидус в) изотермическое сечение системы при 1050 °С [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 Ce до Lu. Существуют две различные модификации фазы RE_2Co_{17} : Th_2Ni_{17} , hP38-P63/mmc и Th_2Zn_{17} , hR57-R-3m. Для интерметаллида RE_2Co_{17} (PЗМ: Pr, Nd, Pm) обнаружены только соединения со структурой типа Th_2Zn_{17} . Для соединений RE_2Co_{17} (PЗМ: Ce, Sm, Gd-Ho) низкотемпературной

модификацией является $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ -тип, а высокотемпературной - $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. Интерметаллиды с тяжелыми РЗМ (Er, Tm, Yb, Lu) образуют соединения только со структурным типом $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$. С увеличением порядкового номера РЗМ соединение $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ 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 $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ должны становиться более отрицательными с увеличением порядкового номера РЗМ. Такая же тенденция была выявлена в работе [66] для соединений $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$, RECo_5 и RECo_3 .

Первое экспериментальное определение энтальпии образования для $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$ и $\text{Dy}_2\text{Co}_{17}$ 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 $\text{Gd}_2\text{Co}_{17}$. 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 $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 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 ($\text{RE}_2\text{Co}_{17}$, 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 $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ от порядкового номера редкоземельного элемента. Энтальпии образования для соединений $\text{Ho}_2\text{Co}_{17}$ и $\text{Er}_2\text{Co}_{17}$ 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 РЗМ. Увеличение содержания РЗМ приводит к более отрицательным значениям энтальпии образования $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$, 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-P63/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 относится к классу предварительных. Приведенное в работе значение $\Delta_f H^\circ$ получено в результате экстраполяции данных для образцов из области составов 13-20 ат. % Sm.

Характер образования соединений $REFe_3$ 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 $\Delta_f H^\circ$ для $GdFe_3$, полученное с помощью калориметрии растворения, было представлено Colinet и др. [82]. Позже энтальпии образования $DyFe_3$ и $ErFe_3$, полученные тем же методом, были представлены Norgren и др. [84].

Таким образом энтальпии образования $REFe_3$ (RE = Sm-Lu) измерены только для соединений с Gd, Dy, Ho. По имеющимся данным нельзя проследить какой-либо зависимости энтальпии образования от порядкового номера РЗМ.

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 ($L \rightleftharpoons Sm_5Co_2 + SmCo_2$, $L \rightleftharpoons (\gamma Sm) + Sm_3Co$ и $L \rightleftharpoons (\alpha Co) + Sm_2Co_{17}$) 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 Tb-Co, 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 RE_2Co_{17} ($RE = Ce-Lu$) энтальпии образования Ho_2Co_{17} и Er_2Co_{17} экспериментально не определены;
- несмотря на то, что соединения RE_2Co_7 , $REFe_3$ присутствуют практически во всех системах RE-Co, RE-Fe, стандартная энтальпия образования определена только для соединений Sm_2Co_7 , $GdFe_3$, $DyFe_3$ и $ErFe_3$.

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 – $3 \cdot 10^{-5}$ 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 МРСА.

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 $\pm 3^\circ C$. Перед отжигом сплавы помещали в конверты из танталовой 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 (SiO_2) 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 LaB_6 и системы энергодисперсионного рентгеновского микроанализа - Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy. Для МРСА анализ проводился на частицах с размером более 2 мкм. Напряжение ускорения при испытаниях МРСА 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 $\text{CuK}\alpha$ -излучении при напряжении 40 кВ и токе 40 мА; фильтрацию выполняли с помощью Ni-кристаллического монохроматора. Измерения дифракции рентгеновских лучей проводили с помощью многофункционального рентгеновского дифрактометра Bruker-AXS D8 Discover. 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 O₂ кислородной ловушкой SGT. Скорость нагрева/охлаждения составляла 5-10 °С/мин. Масса образцов составляла ~0.1-0.5 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 охлаждения расплава. Для дополнительной очистки аргона над поверхностью расплава была расположена трубочка из титана.

Калориметрические измерения проводились при $T = 1073$ К (800 °С) 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 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (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 К/800 °С) рассчитывали по уравнению для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (NIST), представленному в справочнике [86]:

$$H_T - H_{273.15} = AT^2 + BT^1 + C\ln T + K + DT + ET^2 + FT^3 + GT^4 + HT^5 \text{ (Дж/моль)} \quad (1)$$

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 Tb-Co и Tb-Co-Fe

3.1.1. Результаты исследования системы Tb-Co

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 Tb-Co 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 Tb-Co различного состава. Здесь и далее по тексту при указании процентов имеются в виду атомные %, в случае если не указано иное.

Микроструктура сплава Co-7ат.%Tb (рисунок 9 а) является полностью эвтектической ((α Co) + Tb₂Co₁₇). Данные ДТА показали, что температура этой эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co}) + \text{Tb}_2\text{Co}_{17}$ составляет 1330 °С, как показано на рисунке п.1.1 а Приложения 1; согласно данным МРСА, состав эвтектики составлял 93.1 ат.% Co. Полученные результаты представлены в таблицах п.1.1 и п.1.2 Приложения 1.

Почти однофазная Tb₂Co₁₇ микроструктура литого сплава с содержанием 10.5 ат.% Tb (рисунок 9 б) указывает на то, что соединение Tb₂Co₁₇ плавится конгруэнтно, как это было предположено ранее в работах [65,66]. Дифференциальный термический анализ сплава показал, что температура плавления Tb₂Co₁₇ равна 1347 °С. Согласно данным МРСА, этот интерметаллид имеет область гомогенности от 88.5 до 90.1 ат.% Co (таблица п.1.2 Приложения 1).

В микроструктуре литого сплава с содержанием 16 ат.% Tb присутствуют следующие структурные составляющие: первичные кристаллы фазы Tb₂Co₁₇, кристаллы фазы TbCo₅, образовавшиеся по перитектической реакции $L + \text{Tb}_2\text{Co}_{17} \rightleftharpoons \text{TbCo}_5$ при 1313 °С и эвтектика $L \rightleftharpoons \text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$, образовавшаяся при 1286 °С. Эвтектический характер реакции $L \rightleftharpoons \text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$ подтверждается также практически полностью эвтектической микроструктурой сплава, содержащего 20 ат% Tb.

На кривых ДТА не обнаружен тепловой эффект, соответствующий эвтектоидной реакции $\text{TbCo}_5 \rightleftharpoons \text{Tb}_2\text{Co}_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$. Вероятно, это связано с медленной кинетикой процесса и небольшим тепловым эффектом этой твердофазной реакции. Следует также отметить, что

в сплаве с содержанием 17 ат.% Tb 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 а.

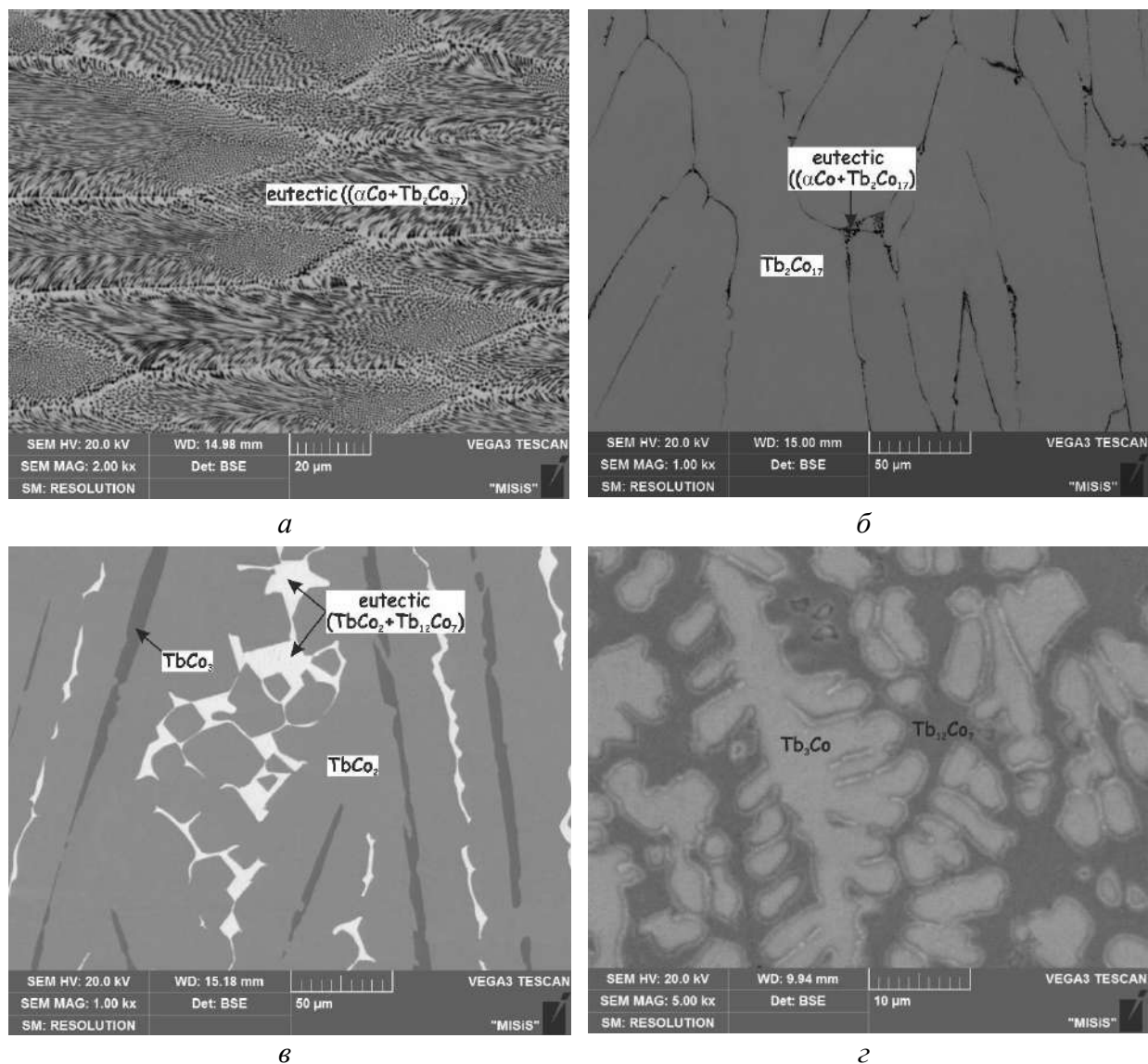


Рисунок 9 – Микроструктура литых сплавов системы Tb-Co: а – Co-7% Tb, увеличение $\times 5560$, эвтектика $((\alpha Co) + Tb_2Co_{17})$; б – Co-10.5% Tb, увеличение $\times 1000$, Tb_2Co_{17} + эвтектика $((\alpha Co) + Tb_2Co_{17})$; в – Co-35% Tb, увеличение $\times 556$, $TbCo_3 + TbCo_2$ + эвтектика $(TbCo_2 + Tb_{12}Co_7)$; г – Co-70% Tb, увеличение $\times 5000$, $Tb_3Co + Tb_{12}Co_7$

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

Однофазная микроструктура фазы $TbCo_3$ (подтверждается микроструктурой на рисунке 9б и данными РФА, рисунок 10 б) свидетельствует о конгруэнтном плавлении

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

В сплаве с содержанием 35 ат.% Tb, как видно из рисунка 9в, сначала кристаллизуется небольшое количество фазы TbCo₃, затем в результате перитектической реакции $L + TbCo_3 \rightleftharpoons TbCo_2$ образуется фаза Лавеса TbCo₂ при 1212 °С, а завершается кристаллизация эвтектической реакцией $L \rightleftharpoons TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ при 694 °С (рисунок п.1.1 з Приложения 1). По данным МРСА состав этой эвтектики составляет 37.1 ат.% Со (таблица п.1.2 Приложения 1).

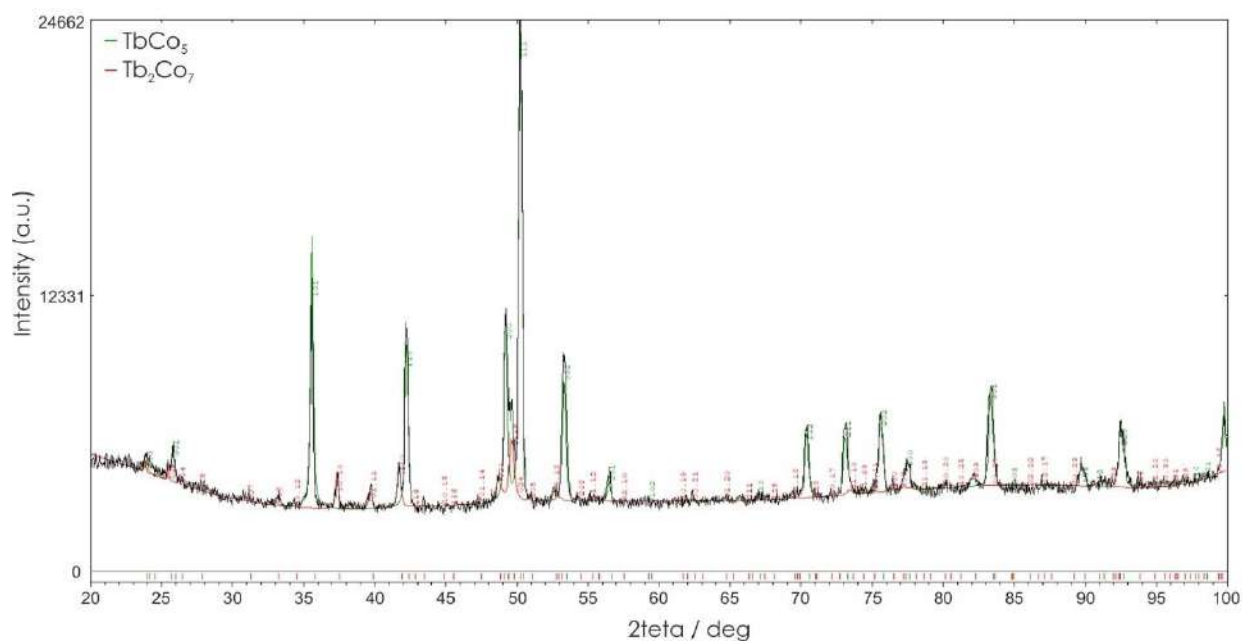
На кривой нагрева ДТА (рисунке п.1.1 д Приложения 1) литого сплава, содержащего 62.5 ат.% Tb, присутствуют тепловые эффекты, соответствующие двум реакциям: перитектоидной $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftharpoons Tb_4Co_3$ при 690 °С и эвтектической $L \rightleftharpoons TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ при 694 °С.

Комплексом методов МСА (рисунок 9з) и ДТА (рисунок п.1.1 е Приложения 1) подтверждено перитектическое образование соединения Tb₁₂Co₇, что согласуется с результатами прогнозов, сделанных в работах [65,66]. Температура этой перитектической реакции $L + Tb_3Co \rightleftharpoons Tb_{12}Co_7$ составляет, по нашим данным, 699 °С (рисунок п.1.1 е Приложения 1).

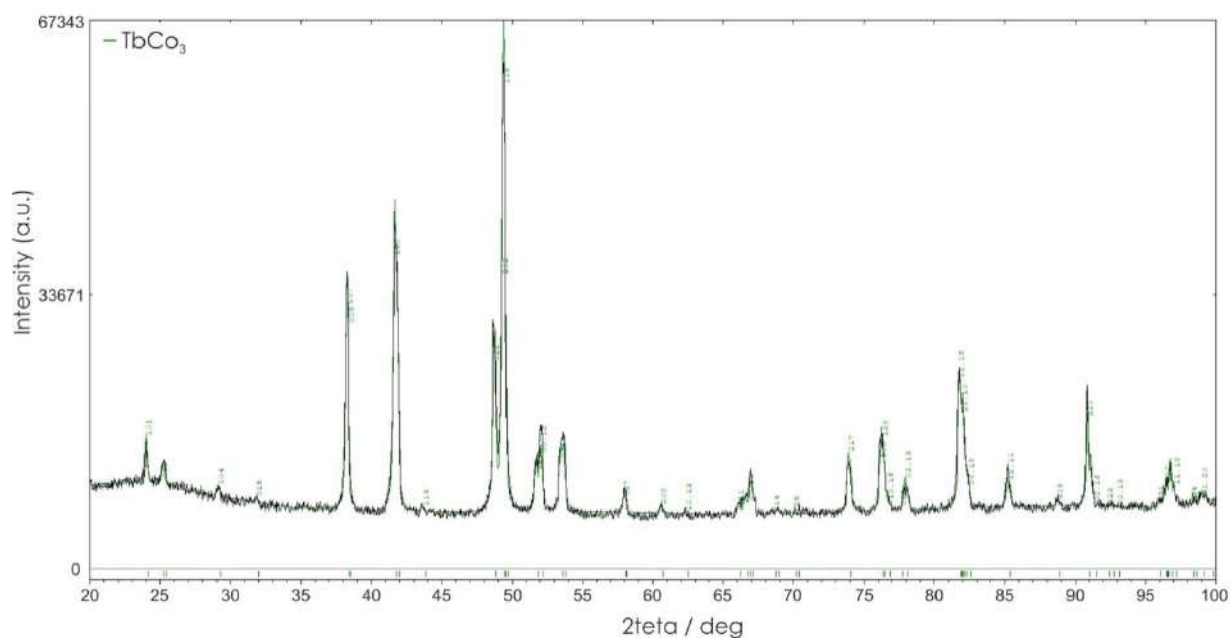
Наиболее богатое тербием соединение Tb₃Co в системе Tb-Co, в отличие от ранее высказанных предположений [65,66], плавится конгруэнтно, что подтверждается практически однофазной микроструктурой литого сплава с содержанием 75 ат.% Tb. Согласно данным ДТА температура плавления Tb₃Co составляет 812 °С. Исходя из кривой нагрева ДТА образца, содержащего 80 ат.% Tb (рисунок п.1.1 ж Приложения 1), температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co$ составляет 806 °С.

По результатам проведенных исследований на основании результатов РФА, МСА, МРСА и ДТА построена диаграмма состояния Tb-Co (рисунок 11). 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 °С по перитектоидной реакции $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftharpoons Tb_4Co_3$. Остальные соединения образуются в результате перитектических реакций $L + Tb_2Co_{17} \rightleftharpoons TbCo_5$, $L + TbCo_3 \rightleftharpoons Tb_2Co_7$, $L + TbCo_3 \rightleftharpoons TbCo_2$ и $L + Tb_3Co \rightleftharpoons Tb_{12}Co_7$ при 1313, 1294, 1212 и 699 °С, соответственно. Помимо этого в системе реализуются четыре эвтектические реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Co) + Tb_2Co_{17}$ при 1330 °С и 93.1 ат.% Со, $L \rightleftharpoons TbCo_5 + Tb_2Co_7$ при 1286 °С и 80.5 ат.% Со и $L \rightleftharpoons Tb_{12}Co_7 + TbCo_2$ при 694 °С и при 37.1 ат.% Со и $L \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co$ при 806 °С и 22 ат.% Со. Фаза Tb₂Co₁₇ имеет область гомогенности (таблица п.1.1 Приложения 1). Растворимость Tb в Со

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



a



б

Рисунок 10 – Рентгенограммы литых сплавов системы Tb-Co:
a – TbCo₅ + Tb₂Co₇ (сплав с содержанием 17% Tb); *б* – TbCo₃ (сплав с содержанием 25% Tb)

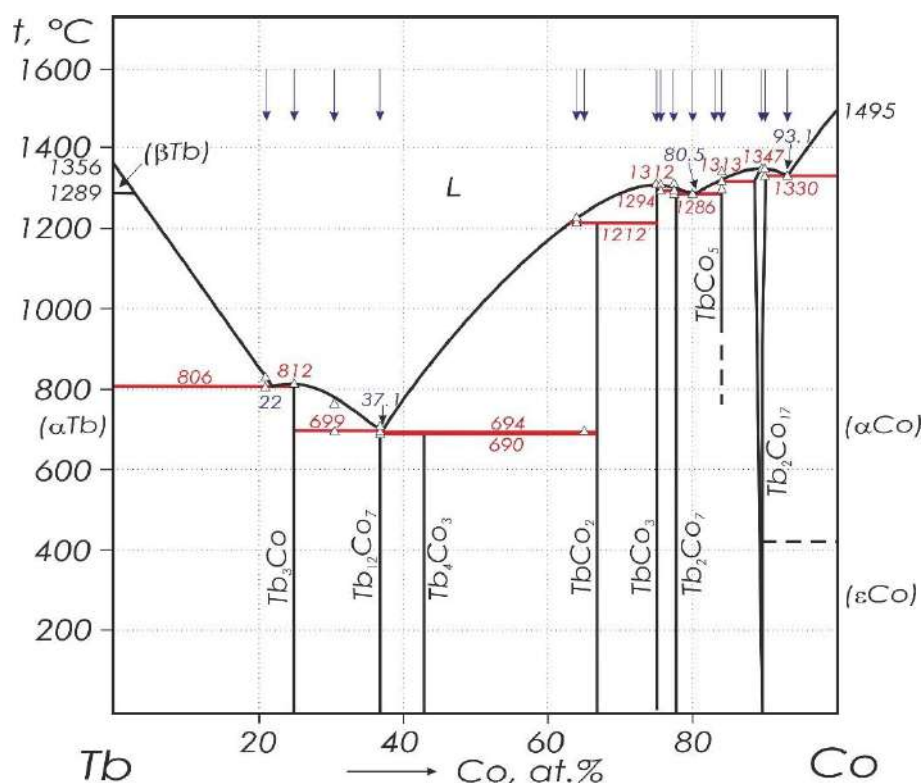


Рисунок 11– Диаграмма состояния системы Tb-Co, построенная по результатам данной работы; Δ – данные ДТА, \downarrow – состав исследованных сплавов

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).

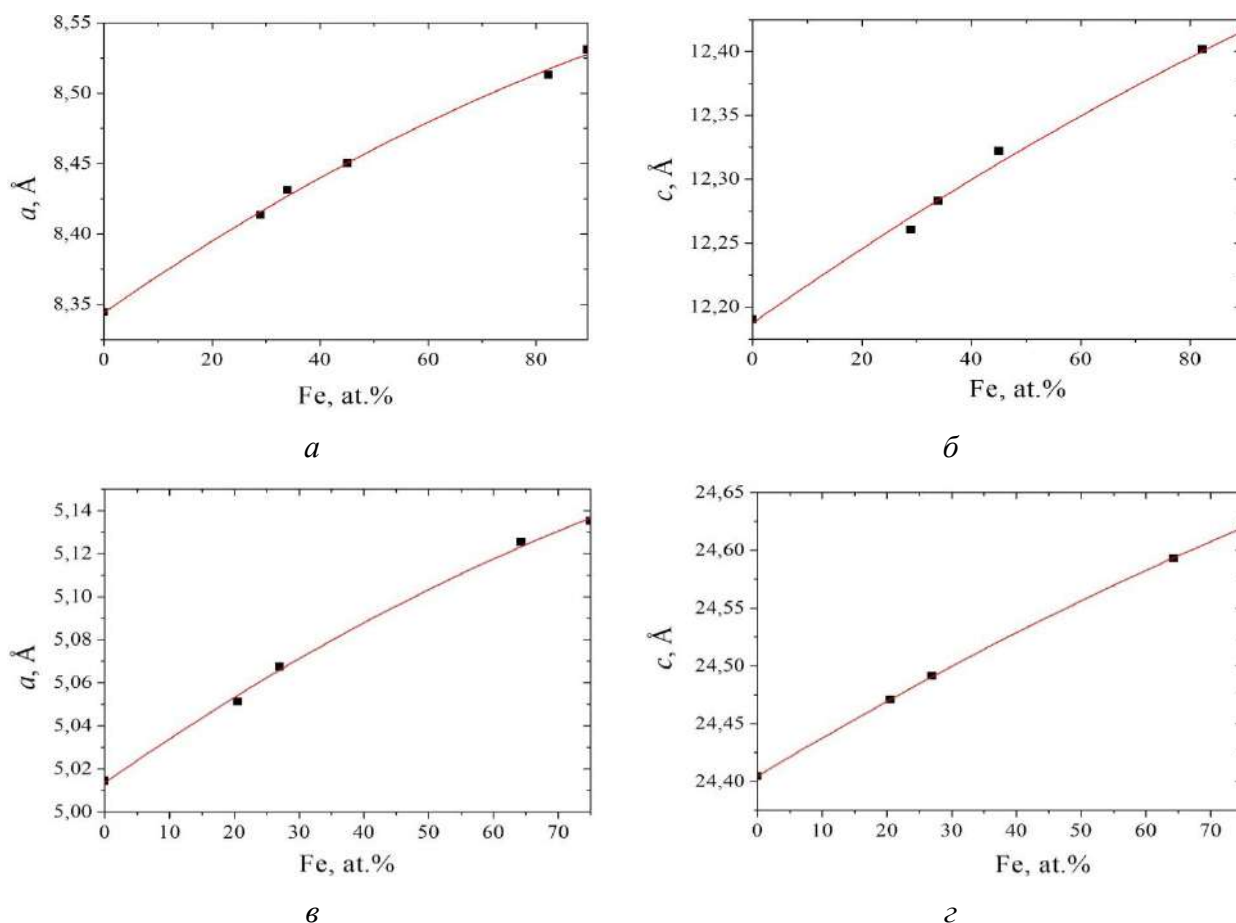
Химический и фазовый составы исследованных образцов сплавов системы Tb-Fe-Co, их температуры ликвидуса и солидуса, а также результаты СЭМ/МРСА приведены в таблицах п.1.3 и п.1.4 Приложения 1, соответственно. Наблюдаемые фазы идентифицировали по данным РФА и МРСА. Кристаллические структуры и параметры решетки фаз системы Tb-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% Tb, 30% Tb, 40% Tb), 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-R63/mmc), $TbFe_3$ и $TbCo_3$ (структурный тип $PuNi_3$, hR36-R $\bar{3}m$) и фазы Лавеса $TbFe_2$ и $TbCo_2$ (структурный тип $MgCu_2$, cF24-Fd $\bar{3}m$) 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 а-д. 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 №15 (Fe-50%Co-5%Tb) наблюдали высокотемпературную гексагональную модификацию со структурой типа Th_2Ni_{17} (таблица п.1.5 Приложения 1).



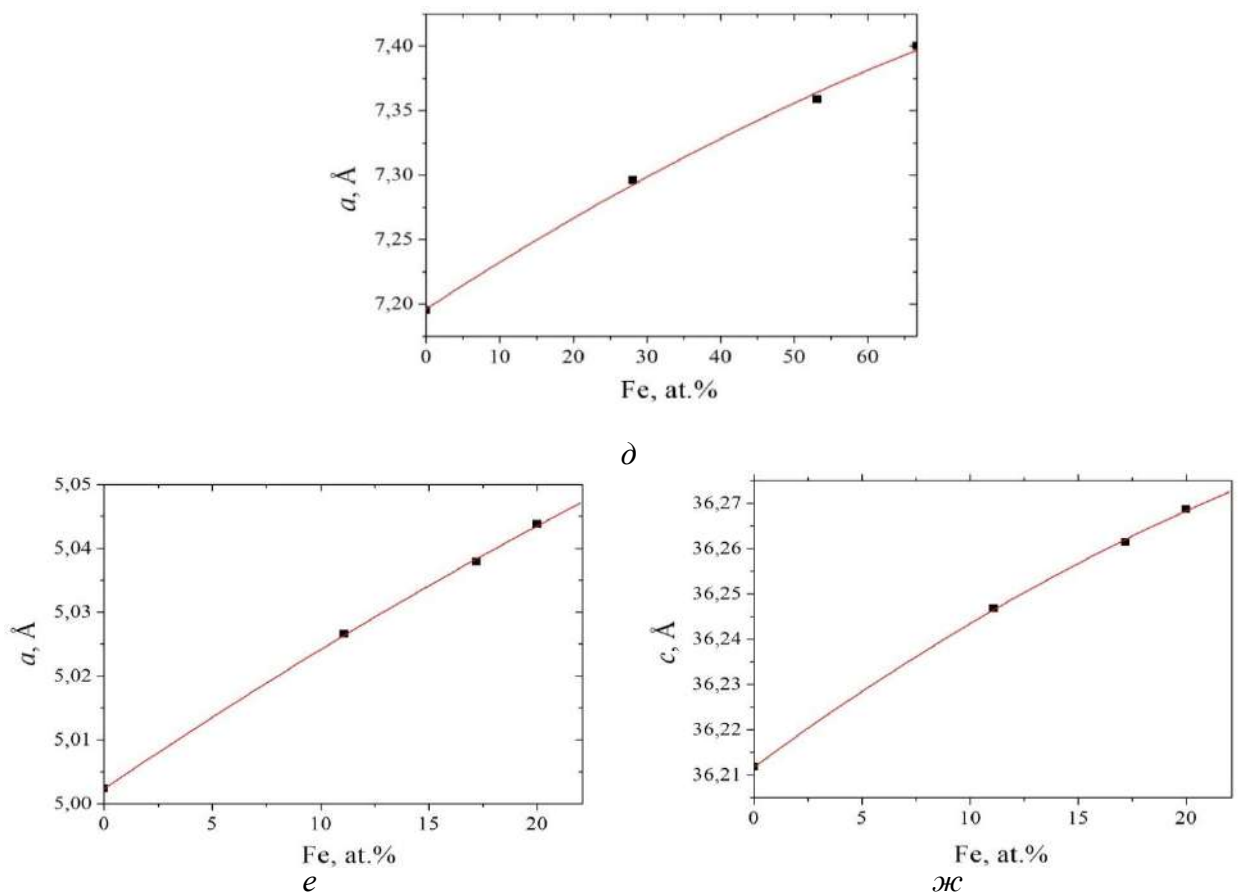
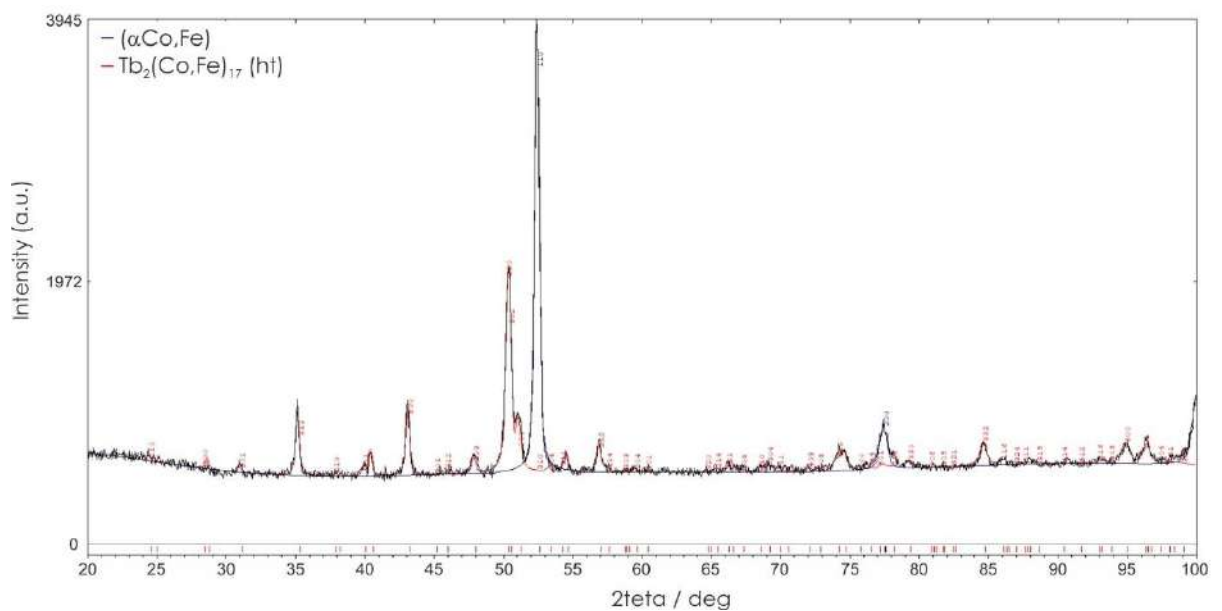
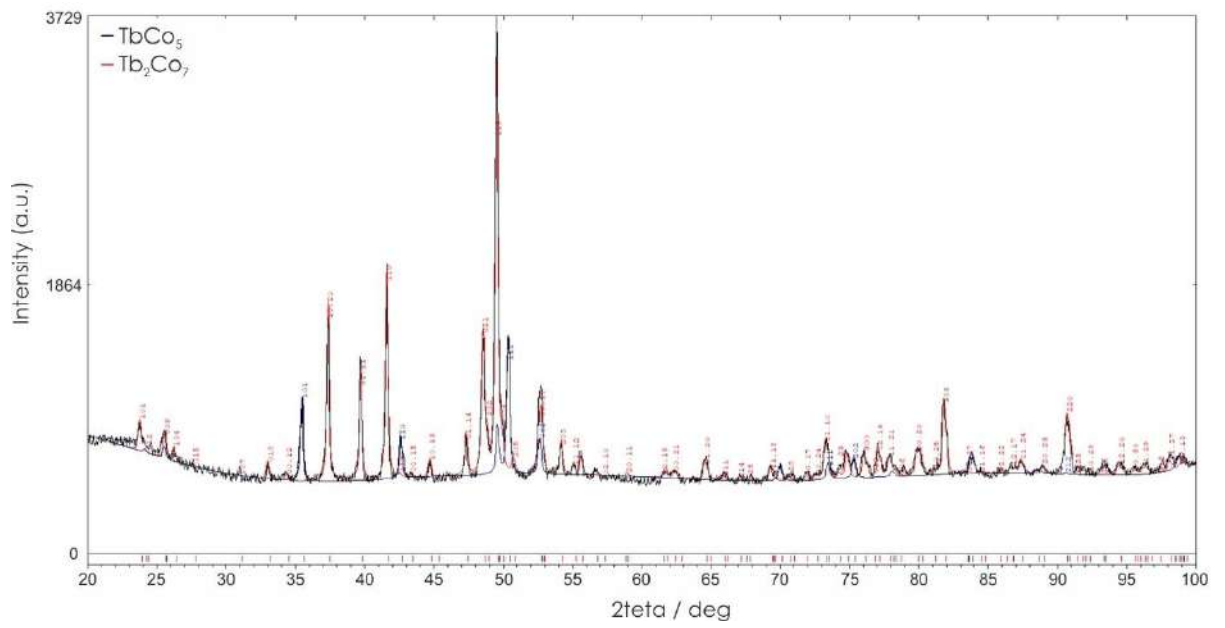


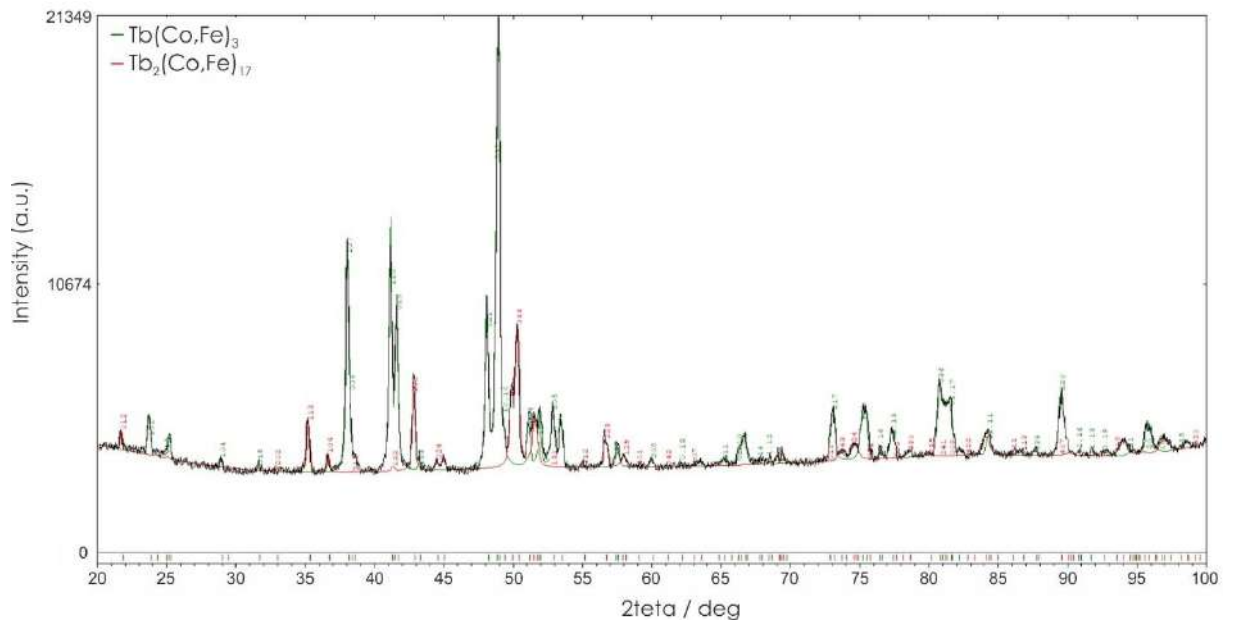
Рисунок 12 – Параметры решетки фаз системы Tb- Fe-Co от содержания Fe: a – $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, параметр a ; δ – $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, параметр c ; ν – $Tb(Fe,Co)_3$, параметр a ; ζ – $Tb(Fe,Co)_3$, параметр c ; δ – $Tb(Fe,Co)_2$, параметр a ; e – Tb_2Co_7 , параметр a ; ж – Tb_2Co_7 , параметр c .



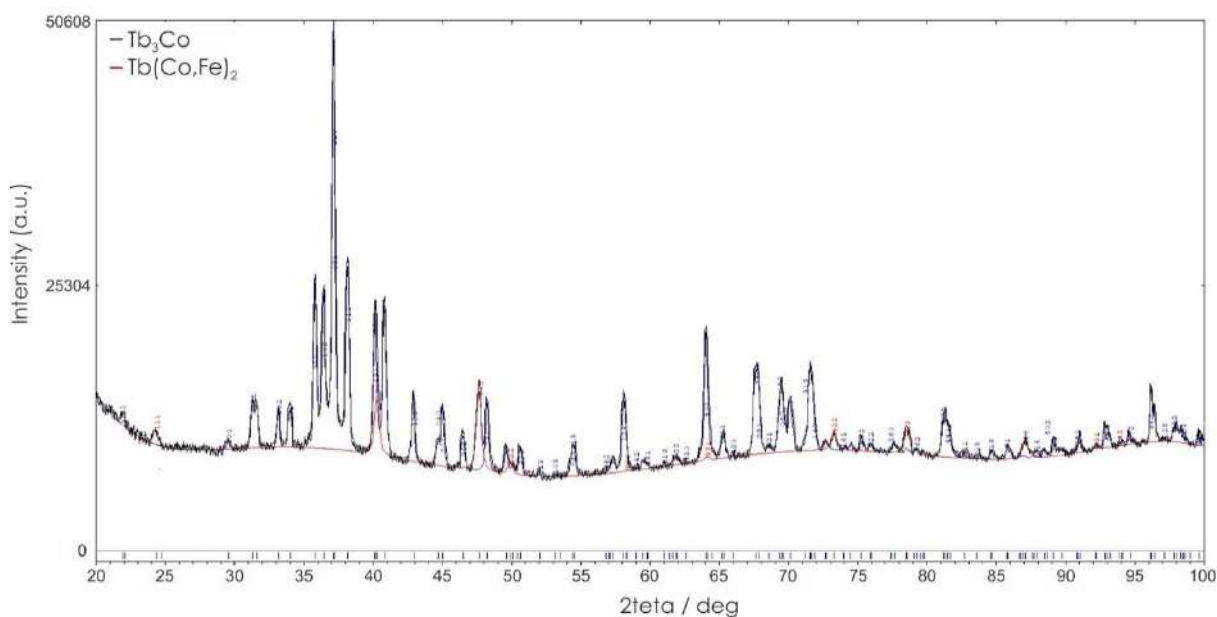
a



b



b



z

Рисунок 13 – Рентгенограммы литых сплавов системы Tb-Fe-Co: *a* – Fe-50%Co-5%Tb (№15), $(\alpha \text{ Fe,Co}) + \text{Tb}_2(\text{Fe,Co})_{17}$; *б* – Fe-65%Co-20%Tb (№14), $\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$; *в* – Fe-45%Co-20%Tb (№12), $\text{Tb}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe,Co})_3$; *г* – Fe-20%Co-70%Tb (№8), $\text{Tb}_3\text{Co} + \text{Tb}(\text{Fe,Co})_2$

Двойные фазы TbCo_5 и Tb_2Co_7 демонстрируют самые широкие области гомогенности в тройной системе Tb-Fe-Co. Постоянное содержание Tb в этих соединениях 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 TbCo_5 и Tb_2Co_7 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 ~15 до ~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 ~20 до ~18 ат.%.

По данным МРСА сплава №9 (Fe-7.5%Co-20%Tb), отожженного при температуре 1200 °C в течение 100 часов, максимальная растворимость Co в фазе $\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$ не превышает 8.4 ат.% при температурах вблизи солидуса (таблица п.1.4 Приложения 1).

По данным МРСА (таблица п.1.4 Приложения 1), область гомогенности $\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$ практически не зависит от температуры в исследованном интервале температур.

Богатые Tb фазы $\text{Tb}_{12}\text{Co}_7$ 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 ($\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$) составляет менее 1 ат.%.

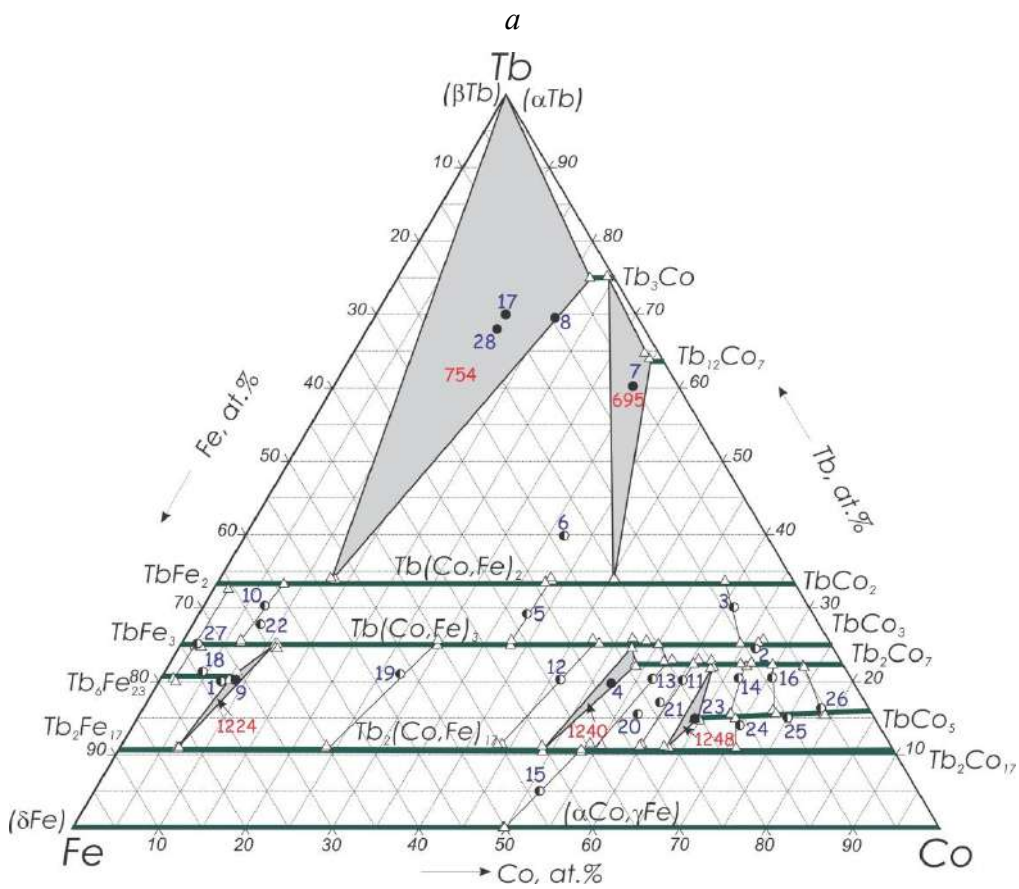
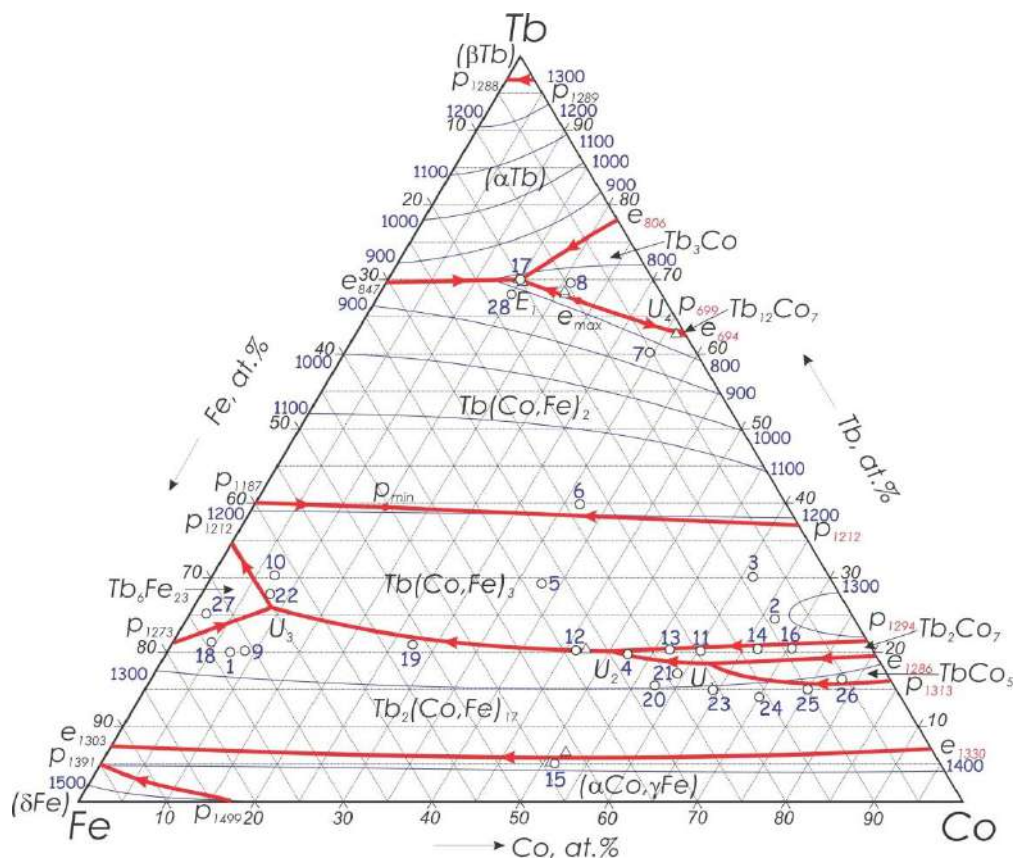
Проекция поверхности ликвидуса системы Tb-Fe-Co, полученная в результате настоящего исследования, показана на рисунке 14 а. Микроструктуры некоторых литых и отожженных образцов представлены на рисунке 15. Поверхность ликвидуса (рисунок 14 а) состоит из 12-и областей первичной кристаллизации фаз, соответствующих твердым растворам на основе компонентов ($\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$), (δFe), (βTb), (αTb) и бинарных соединений $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$, $\text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$, $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$, $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_2$, TbCo_5 , Tb_2Co_7 , $\text{Tb}_{12}\text{Co}_7$ и Tb_3Co . Выявлено пять инвариантных четырехфазных реакций: одна эвтектического типа и четыре переходного типа.

Область первичной кристаллизации фазы ($\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$) граничит только с областью первичной кристаллизации фазы $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$. Положение моновариантной кривой $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ ($e1p4$) определяли по наблюдению первичной фазы ($\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$) в образце № 15 Fe - 50% Co - 5% Tb (рисунок 15 а) и измерению состава эвтектики ($(\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$) методом МРСА в этом сплаве (таблица п.1.4 Приложения 1). Рентгенофазовый анализ подтверждает существование этих фаз, как показано на рисунке 13 а.

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 $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ фазы в образцах №23-25 свидетельствует о положении моновариантной кривой $L + \text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{TbCo}_5$, которая проходит между составами этих сплавов.

Сплавы №№ 4, 11, 13, 14, 16 расположены в узкой области первичной кристаллизации фазы Tb_2Co_7 (рисунок 14 б, в). На микроструктуре сплава № 11 (рисунок 15 б) отчетливо видны первичная фаза Tb_2Co_7 и эвтектика ($\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$), тогда как в сплавах № 4 и № 13 (рисунок 15 в) после первичной кристаллизации фазы Tb_2Co_7 образуются две эвтектики $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$ и $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$. При этом сплав №12 является полностью эвтектическим ($\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$) (рисунок 15 г). Рентгенограммы этих сплавов подтверждают наличие всех этих фаз (рисунок 13 б, в).

Положение моновариантной кривой U_2U_3 , разделяющей области первичной кристаллизации фаз $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ и $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ было уточнено на основе данных образцов № 12, 19, 22. В образце №19 первично кристаллизуется фаза $\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$ фаза, а в образце № 22 первичной фазой является фаза $\text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ (рисунок 15 д). Очевидно, что моновариантная кривая (U_2U_3) $L + \text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$ проходит между составами этих сплавов и через состав полностью эвтектического ($\text{Tb}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe}, \text{Co})_3$) сплава №12 (рисунок 15 г).



6

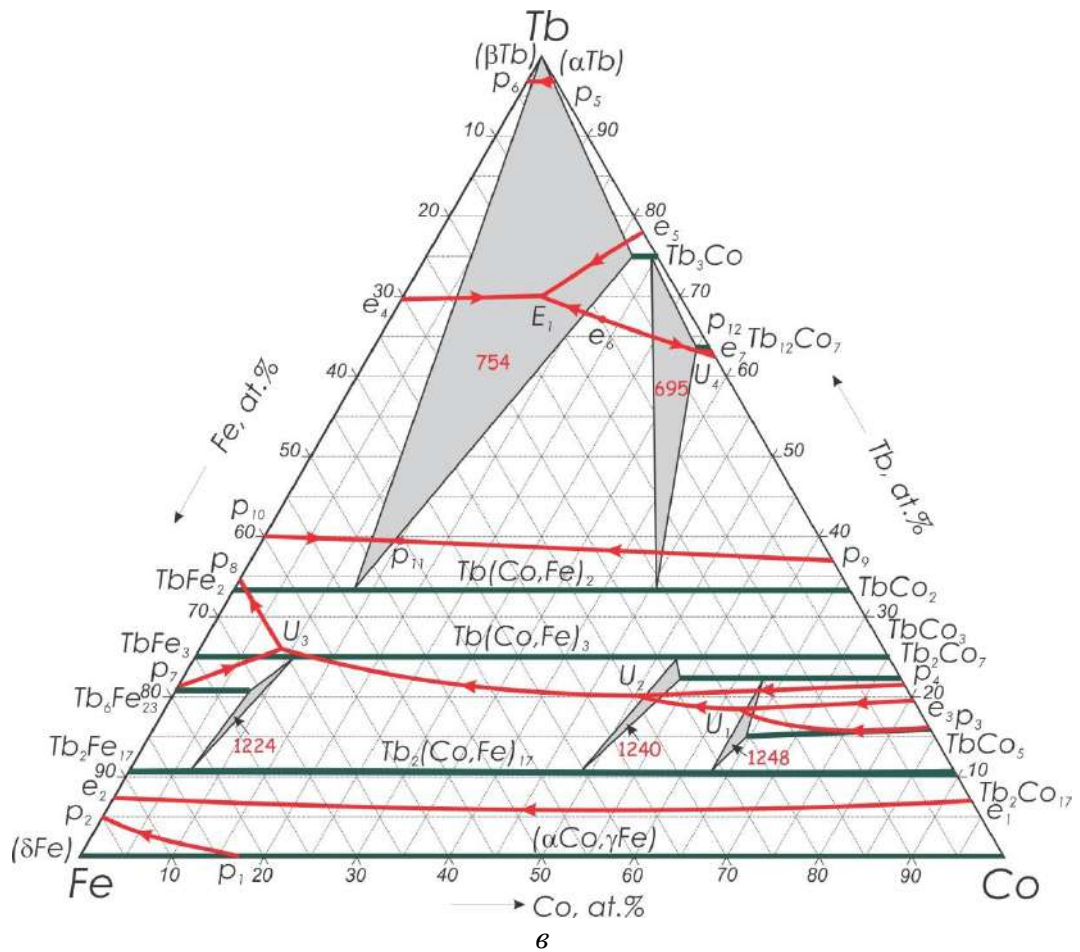
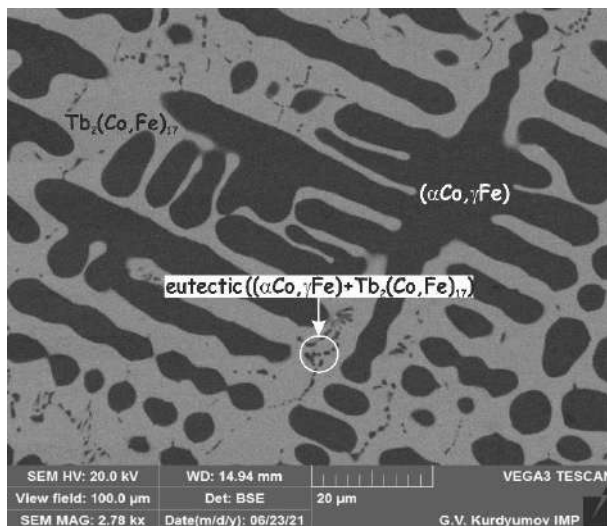
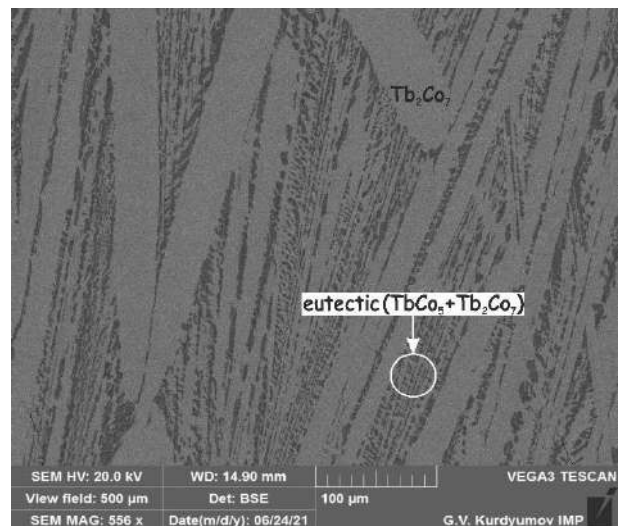


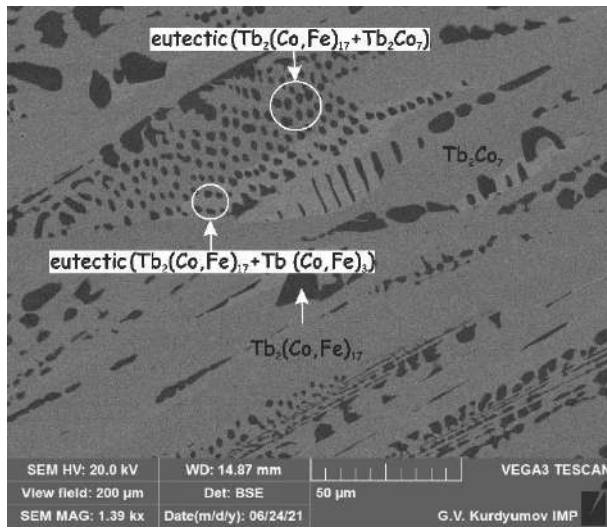
Рисунок 14 – Проекция поверхностей ликвидуса (а), солидуса (б) и диаграммы плавкости (в) системы Tb-Co-Fe по результатам данного исследования. На рисунке (б) символами обозначены: ○ – состав сплава, ● – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА



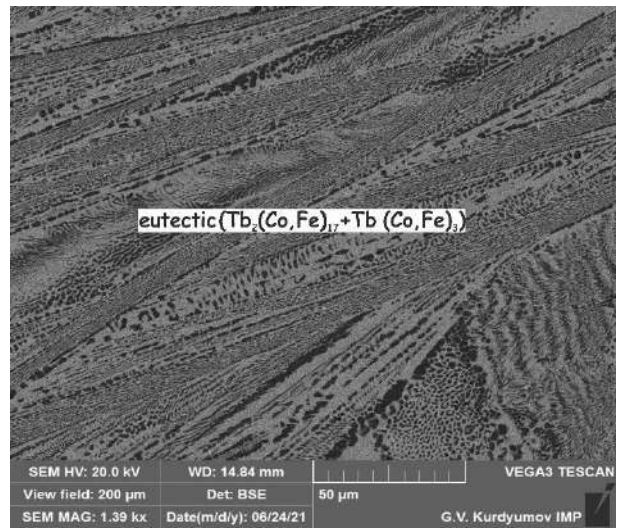
а



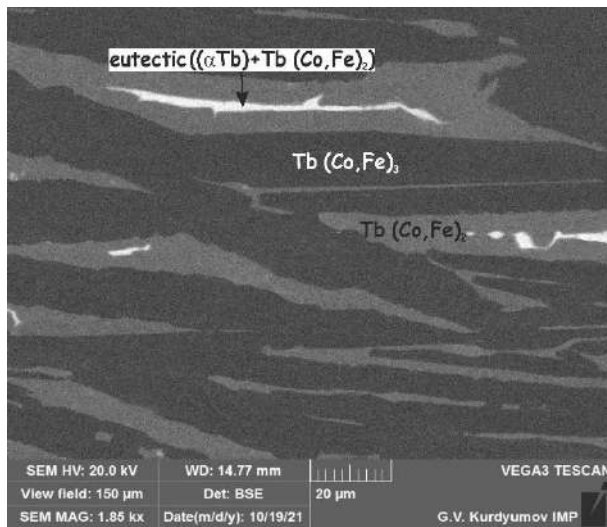
б



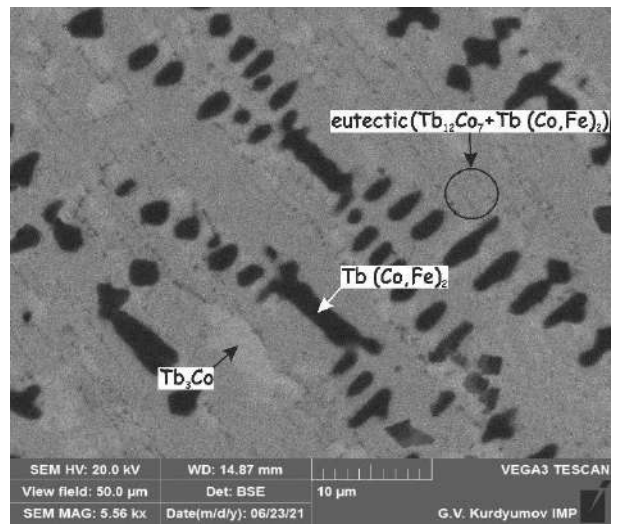
б



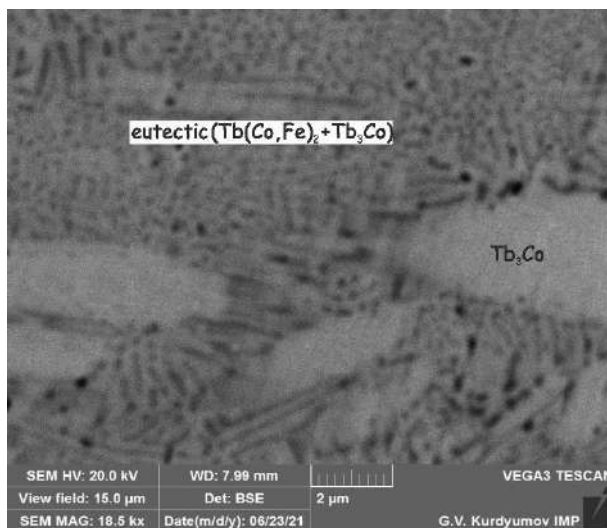
в



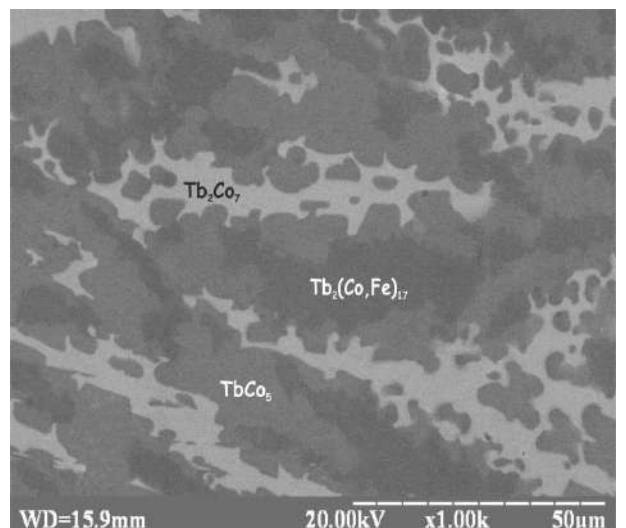
г



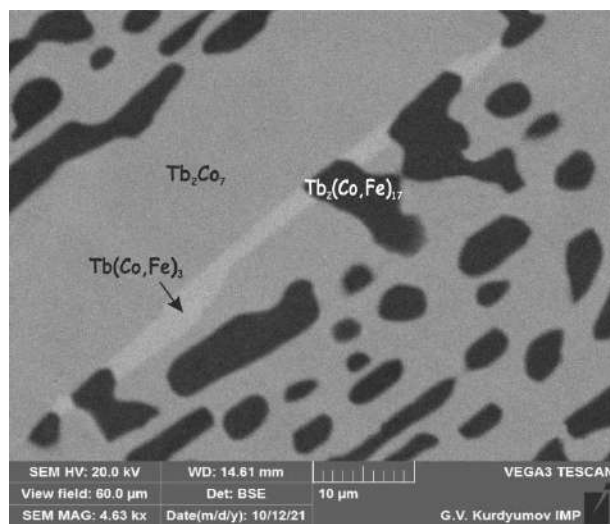
д



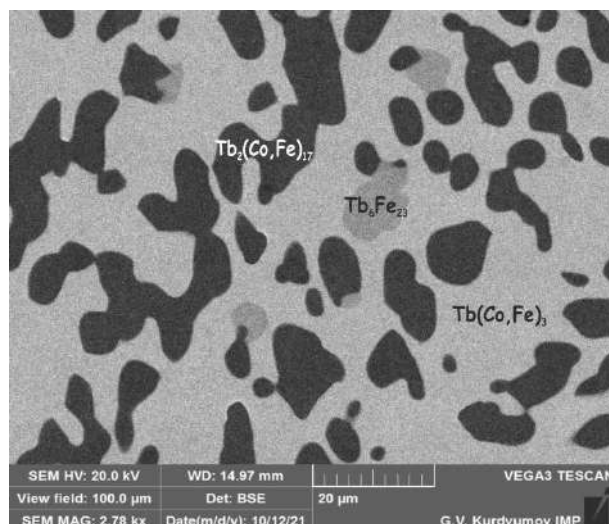
ж



з



u



к

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

г – Fe-20% Tb-45%Co (№12), литой, эвтектика (Tb₂(Fe,Co)₁₇+Tb(Fe,Co)₃);

д – Fe-28% Tb-7%Co (№22), литой, Tb(Fe,Co)₃+Tb(Fe,Co)₂ + эвтектика ((αTb)+Tb(Fe,Co)₂);

е – Fe-60% Tb-35%Co (№7), литой, Tb(Fe,Co)₂+Tb₃Co + эвтектика (Tb₁₂Co₇+Tb(Fe,Co)₂);

ж – Fe -70% Tb-20%Co (№8), литой, Tb₃Co + эвтектика (Tb₃Co+Tb(Fe,Co)₂);

з – Fe-15% Tb-65%Co (№23), литой, Tb₂(Fe,Co)₁₇ + TbCo₅ + Tb₂Co₇;

u – Fe-20% Tb-55%Co (№13), 1200 °C / 100 ч, Tb₂(Fe,Co)₁₇ + Tb₂Co₇ + Tb(Fe,Co)₃;

к – Fe-72.5% Tb-7.5%Co (№9), 1200 °C / 100 ч, Tb₂(Fe,Co)₁₇ + Tb₆Fe₂₃ + Tb(Fe,Co)₃

Примечательно, что ни один из образцов, полученных методом дуговой плавки, т.е. при быстром охлаждении, не содержал фазу Tb₆Fe₂₃. Например, на микроструктуре образца №27, полученного методом дуговой плавки, присутствуют только фазы Tb(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 Tb-Fe.

Сплавы №6 и №7 расположены в области первичной кристаллизации фазы Лавеса Tb(Fe,Co)₂. Микроструктура сплава №7 представлена на рисунке 15е, 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 Tb₃Co, 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 РФА подтверждают существование этих фаз (рисунок 13 з). 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 $754\text{ }^\circ\text{C}$.

В углу фазовой диаграммы, богатом Tb, присутствуют области первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (βTb) и (αTb). Область первичной кристаллизации фазы (βTb) очень мала, а область первичной кристаллизации (αTb)-фазы ограничена составом сплава №17, который является полностью эвтектическим ($(\beta Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$). 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 ($(\beta Tb) + Tb(Fe,Co)_2$) и тройную ($(\beta Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$).

Изотермы на поверхности ликвидуса (Рисунок 14 а) были построены по результатам ДТА (таблица п.1.3 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 Tb-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 б. 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 МРСА (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 б).

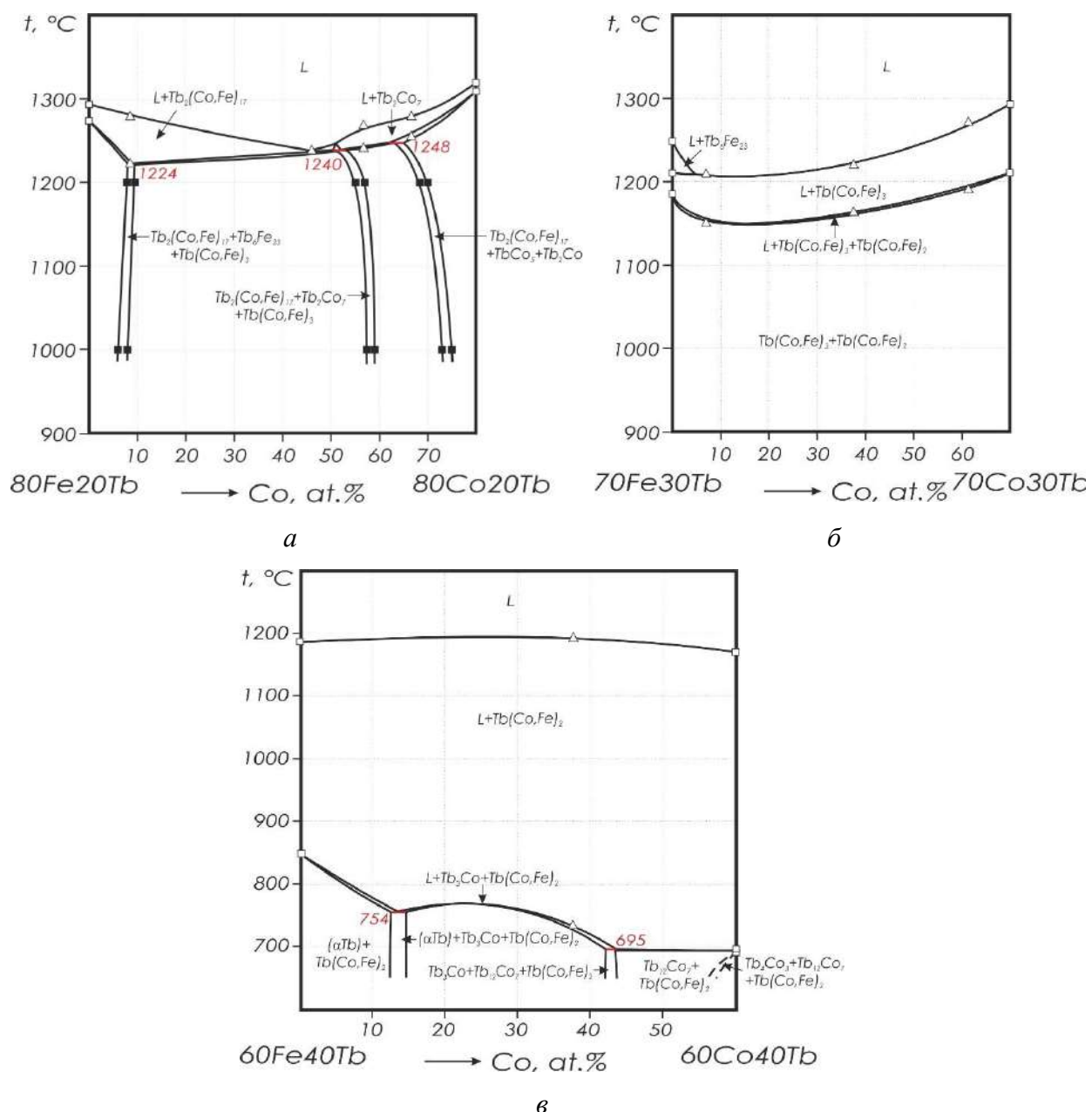


Рисунок 16– Вертикальные (политермические) сечения системы Tb-Fe-Co, построенные по изоконцентрамам: а – 20 ат.% Tb; б – 30 ат.% Tb; в – 40 ат.% Tb

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 $L_{U1} + TbCo_5 \rightleftharpoons Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$ при ~ 1248 °С.

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 МРСА (таблица п.1.4 Приложения 1). На кривой нагрева образца сплава №4 присутствует тепловой эффект

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

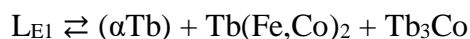
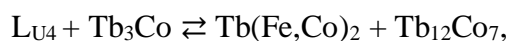
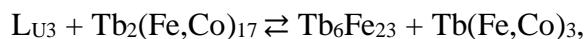
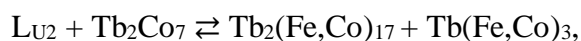
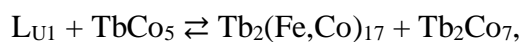
В отожженной при 1200 °С (100 ч) структуре образца сплава №9 присутствуют в равновесии три фазы: $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ (черный цвет на микрофотографии), Tb_6Fe_{23} (зерна серого цвета) и $Tb(Fe,Co)_3$ (зерна светло-серого цвета) (рисунок 15 к). По результатам ДТА этого сплава температура солидуса составляет 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 $(\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$, 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 °С (таблица п.1.3 Приложения 1), следовательно, эти сплавы находятся в одной трехфазной области $(\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$, которая образуется в результате протекания инвариантной четырехфазной реакции эвтектического типа $L_{E1} \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$. Эвтектический тип этого равновесия подтверждается также наблюдением тройной эвтектики $((\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2)$ в микроструктуре некоторых сплавов; в частности микроструктура сплава №17 является полностью эвтектической $((\alpha Tb) + Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2)$. 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 °С. 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 $L \rightleftharpoons TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ (ДТА анализ бинарного сплава Co-67.5%Tb указывает на то, что температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons TbCo_2 + Tb_{12}Co_7$ составляет 694 °С);
- 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 $L \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2 + Tb_{12}Co_7 + Tb_3Co$.

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:



при температурах 1248, 1240, 1224, 695 и 754 °С соответственно. Моновариантные кривые $L + Tb(Fe,Co)_3 \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2$ и $L \rightleftharpoons Tb(Fe,Co)_2 + Tb_3Co$ 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 °С 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	Температура, °С	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Co	Tb
U ₁	$L_{U1} + TbCo_5 \rightleftharpoons Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$	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	$L_{e6} \rightleftharpoons Tb_3Co + Tb(Fe,Co)_2$	>754	10	23	67

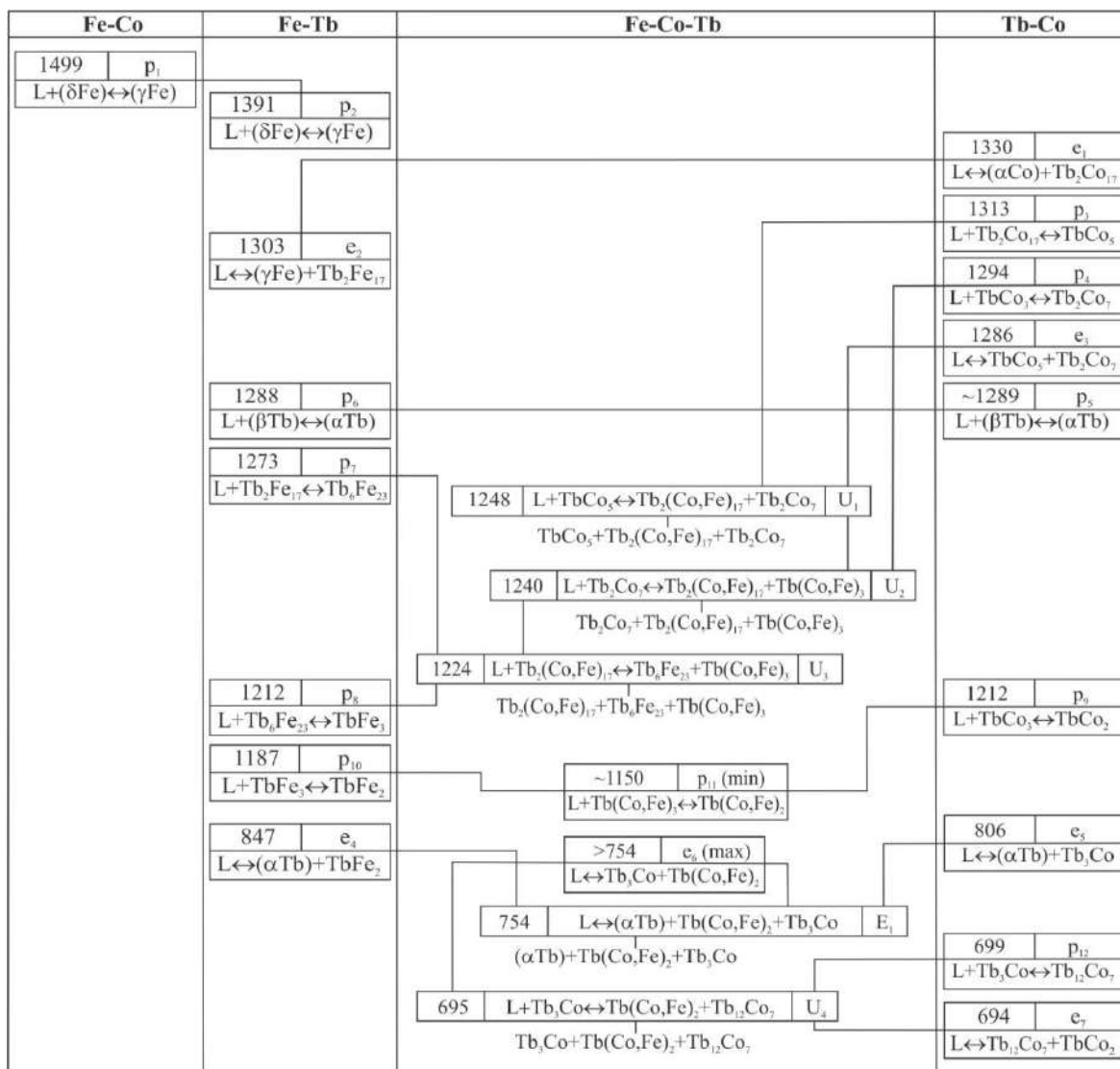


Рисунок 17 – Схема реакций при кристаллизации сплавов Tb-Fe-Co
3.1.2.2. Изотермические сечения системы Tb-Fe-Co

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 окончании отжига образцы закаливались в масло.

Отожженные при 1200 и 1000 °C сплавы системы Tb-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 Tb-Co-Fe при 1200 и 1000 °С во всем диапазоне составов (см. рисунок 18).

В области концентраций до 25 ат. % Tb изотермическое сечение при 1200 °С по своему характеру аналогично поверхности солидуса. Различия заключаются в снижении растворимости железа в фазах Tb-Co и, как следствие, в смещении углов трехфазных областей. В богатой Tb области при 1200 °С имеется широкая область жидкой фазы и трехфазное поле с ее участием $L + TbCo_2 + Tb(Fe,Co)_3$.

В двойной системе Tb-Fe фаза $TbFe_2$ претерпевает инконгруэнтное плавление при температуре 1187 °С, поэтому в отличие от поверхности солидуса, на изотермическом сечении при 1200 °С существует ограниченная растворимость железа в фазе $Tb(Fe,Co)_2$, составляющая 4 ат. %.

Фаза $Tb_2(Fe,Co)_{17}$ при 1200 °С 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 микроструктурного анализа (Рисунок 15 и) и РФА. Составы фаз приведены в таблице п.1.4 Приложения 1.

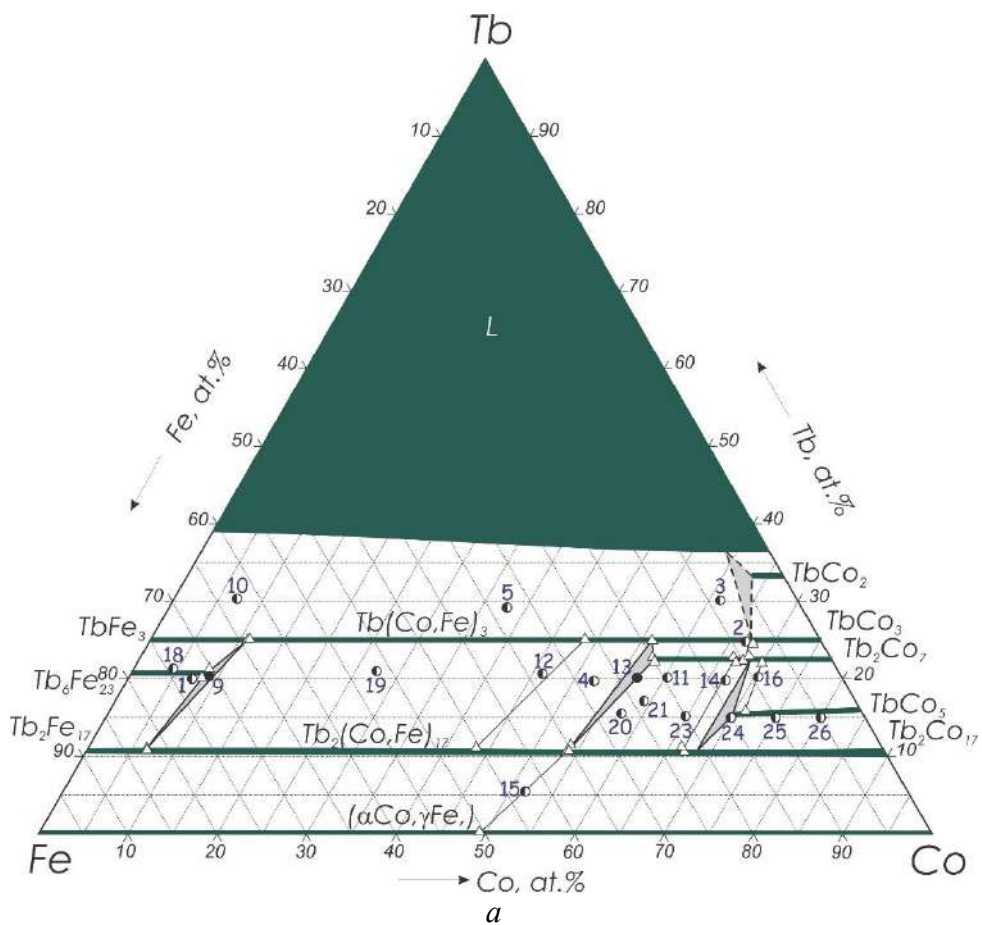
Двухфазные равновесия $TbCo_5 + Tb_2Co_7$ и $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_2Co_7$, наблюдаемые на микроструктурах образцов № 16 и № 14, отожженных при 1200 °С / 100 ч, позволяют предположить наличие очень узкой трехфазной области $Tb_2(Fe,Co)_{17} + TbCo_5 + Tb_2Co_7$, которая существует в диапазоне между составами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

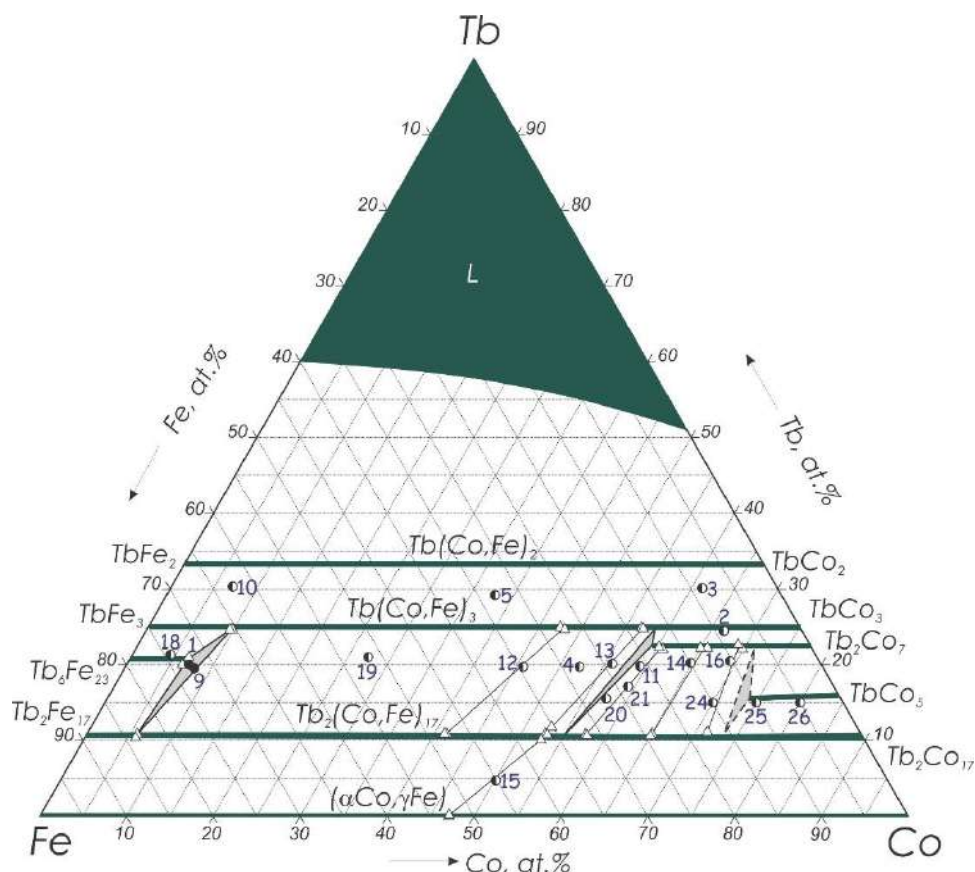
Согласно данным СЭМ, МРСА и РФА, состав сплава №9 при обеих температурах 1200 °С и 1000 °С находится в трехфазной области $Tb_2(Fe,Co)_{17} + Tb_6Fe_{23} + Tb(Fe,Co)_3$ (таблицы п.1.3 и п.1.4 Приложения 1). В микроструктуре сплава хорошо различаются все три фазы $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, Tb_6Fe_{23} и $Tb(Fe,Co)_3$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

Таким образом, в результате проведенных исследований при 1200 °С 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 °С (Рисунок 18 б) также характеризуется наличием узких трехфазных и широких двухфазных областей. Характер фазовых равновесий при 1000 °С в области концентраций до 33.3 ат.% Tb аналогичен характеру поверхности солидуса и изотермическому сечению при 1200 °С 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 °С имеется широкая область жидкой фазы.





б

Рисунок 18 – Изотермические сечения системы Tb-Co-Fe при 1200 (а) и 1000 °С (б). На рисунке (б) символами обозначены ○ – двухфазный образец; ● – трехфазный образец; Δ – данные МРСА

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.

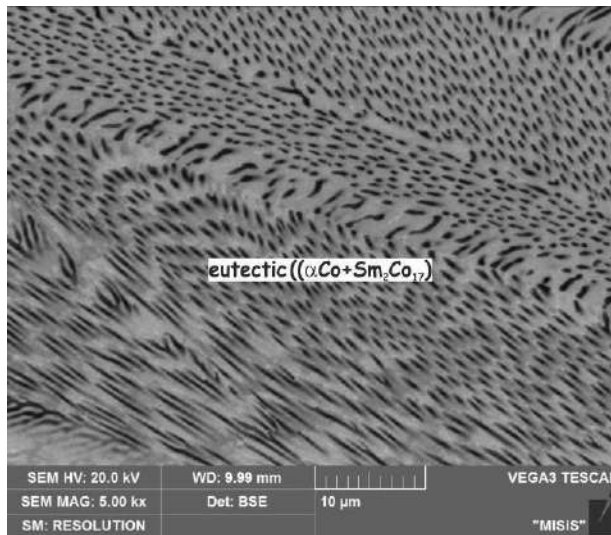
На кривой нагрева ДТА литого сплава, содержащего 9 ат.% Sm отчетливо виден термический эффект при 1316 °С (рисунок п.2.1 а Приложения 2), который соответствует

эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co}) + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. 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 а) является полностью эвтектической ($(\alpha\text{Co}) + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$). Состав эвтектики по данным МРСА составляет 9 ат.% Sm (табл. п.2.1 Приложения 2), что хорошо согласуется с результатами работ [51,55,56].

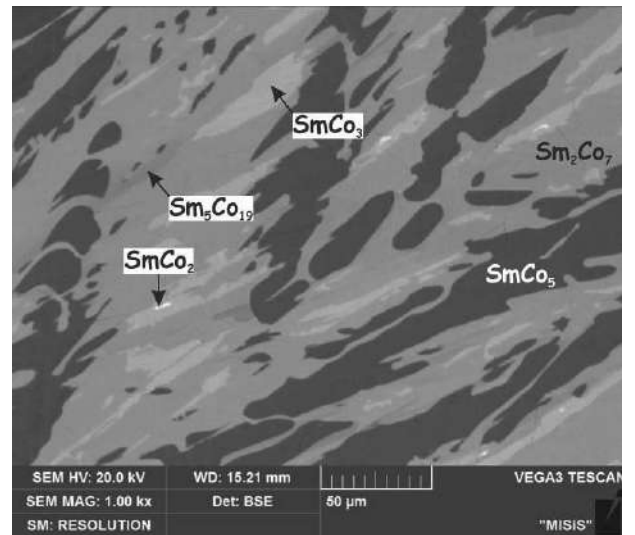
На кривой нагрева ДТА литого сплава с 11.5 ат.% Sm присутствует термический эффект при 1315 °С, соответствующий температуре перитектической реакции с образованием фазы SmCo_5 , а небольшой эффект при 880 °С, вероятно, соответствует температуре распада фазы SmCo_5 на $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ и $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$.

Согласно данным ДТА сплав с 20.5 ат.% Sm (рисунок п.2.1 б Приложения 2) претерпевает два перитектических превращения при 1232 и 1220 °С с образованием фаз $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ и Sm_2Co_7 , соответственно. Полученные температуры превращений ниже, чем предложено в работах [51,55]. Однако следует отметить, что в работе Buschow [51] фаза $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ не была обнаружена. Путь кристаллизации литого образца, а также образцов с содержанием 22.5 и 20.7 ат.% Sm следующий: после первичной кристаллизации фазы SmCo_5 образуются фазы $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_2Co_7 , SmCo_3 и SmCo_2 по перитектическим реакциям (Рисунок 20 б).

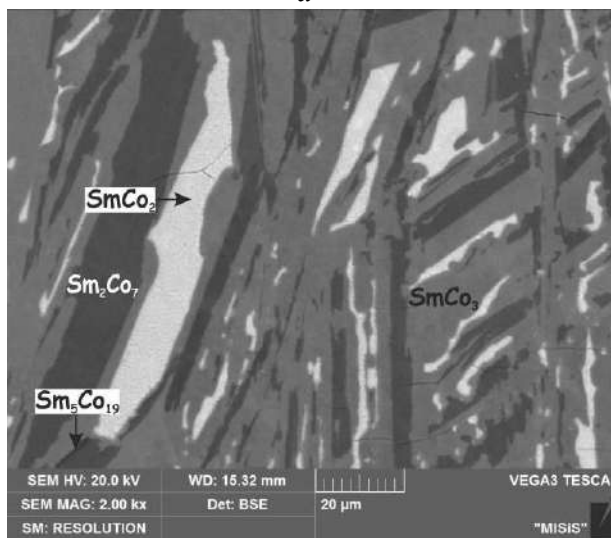
Три тепловых эффекта наблюдаются на кривой ДТА литого сплава с 25 ат.% Sm (рисунок п.2.1 в Приложения 2). Термические эффекты при 1220 и 1190 °С соответствуют перитектическим реакциям образования фаз Sm_2Co_7 и SmCo_3 , соответственно. Тепловой эффект при 1070 °С соответствует перитектической реакции $L + \text{SmCo}_3 \rightleftharpoons \text{SmCo}_2$, что хорошо согласуется с результатами работ [51,55]. В микроструктуре этого сплава (Рисунок 19 в) присутствует небольшое количество первичной фазы Sm_2Co_7 , а также образующихся по последующим перитектическим реакциям фаз SmCo_3 и SmCo_2 .



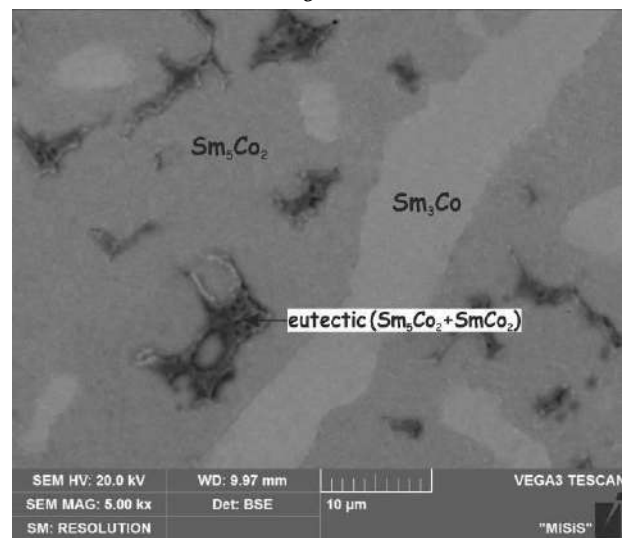
a



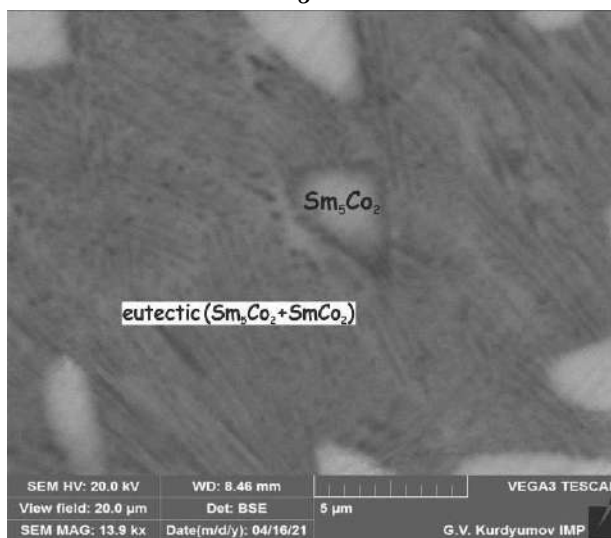
б



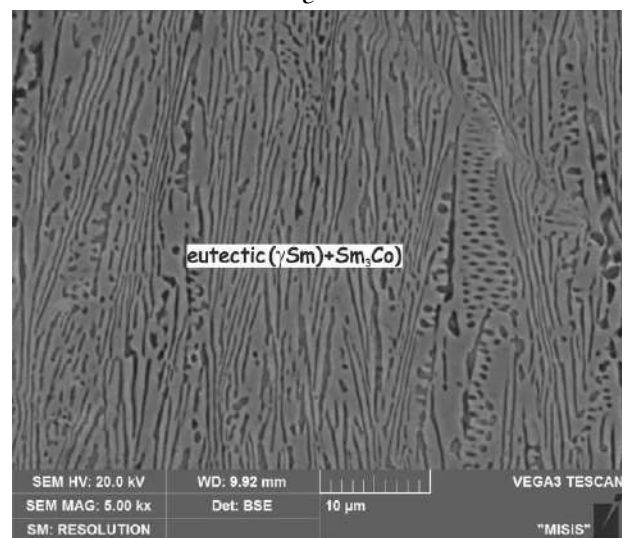
в



г



д



е

Рисунок 19 – Микроструктура литых сплавов системы Sm-Co: *a* – Co-9%Sm, увеличение $\times 5000$, эвтектика $((\alpha\text{Co}) + \text{Sm}_2\text{Co}_{17})$; *б* – Co-20.5%Sm, увеличение $\times 1000$, $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{SmCo}_3 + \text{SmCo}_2$; *в* – Co-25%Sm, увеличение $\times 2000$, $\text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{SmCo}_3 + \text{SmCo}_2$; *г* – Co-70%Sm, увеличение $\times 5000$, $\text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}_5\text{Co}_2 +$

эвтектика ($\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$); δ – Co-65%Sm, увеличение $\times 13900$, $\text{Sm}_5\text{Co}_2 +$ эвтектика ($\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$); e – Co-80%Sm, увеличение $\times 5000$, эвтектика ($(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$)

Как было отмечено в литературном обзоре, существуют разногласия в литературных данных по температуре эвтектической реакции $L \rightleftharpoons \text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$. Согласно экспериментальным данным Buschow и van der Goot [51], температура этой реакции составляет 575 °С, тогда как Yuan и др. [58] и Ge [55] рекомендуют более высокую температуру (590 °С). Для уточнения температуры эвтектики были приготовлены сплавы с содержанием 65 и 70 ат.% Sm.

В сплаве с 65 ат.% Sm (Рисунок 19 δ) в структуре присутствуют первичные кристаллы фазы Sm_5Co_2 и дисперсная эвтектика ($\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$). Микроструктура сплава с 70 ат.% Sm (Рисунок 19 ϵ) состоит из первично образованной фазы Sm_3Co , позже образованной фазы Sm_5Co_2 и эвтектики ($\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$). Температура этой эвтектики по данным ДТА составляет 587 °С (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 °С (рисунок п.2.1 ϵ приложения 2), что также хорошо согласуется с данными [51,55,58].

Для устранения противоречий по температуре эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$ нами был приготовлен образец сплава Co и Sm с содержанием последнего 80 ат.%. Микроструктура этого сплава является полностью эвтектической ($(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$). Состав этой эвтектики установлен методом МРСА и составляет 80.2 ат.% Sm (Рисунок 19 e). На кривой ДТА этого сплава (рисунок п 2.1 δ приложения 2), снятой со скоростью нагрева 1 °С / мин, видны три тепловых эффекта при 687, 679 и 615 °С. Первый эффект соответствует температуре эвтектики ($(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$), что хорошо согласуется с экспериментальными данными [58] , но заметно выше, чем предложено в [51,55]. Два других эффекта, 679 и 615 °С, вероятно, соответствуют реакциям $(\gamma\text{Sm}) \rightleftharpoons (\beta\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$ и $(\beta\text{Sm}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$, соответственно.

Уточненная диаграмма состояния системы Sm-Co показана на рисунке 20. Подтверждено существование восьми соединений $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, SmCo_5 , $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_2Co_7 , SmCo_3 , SmCo_2 , Sm_5Co_2 и Sm_3Co , а также трех эвтектических реакций $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co}) + \text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ при 1316 ± 1 °С и 9 ат.% Sm, $L \rightleftharpoons \text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{SmCo}_2$ при 587 ± 1 °С и 63 ат.% Sm и $L \rightleftharpoons (\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$ при 689 ± 1 °С и 80.2 ат.% Sm. Растворимость Sm в Co не превышает 0.1 ат.%. Растворимость Co в Sm отсутствует.

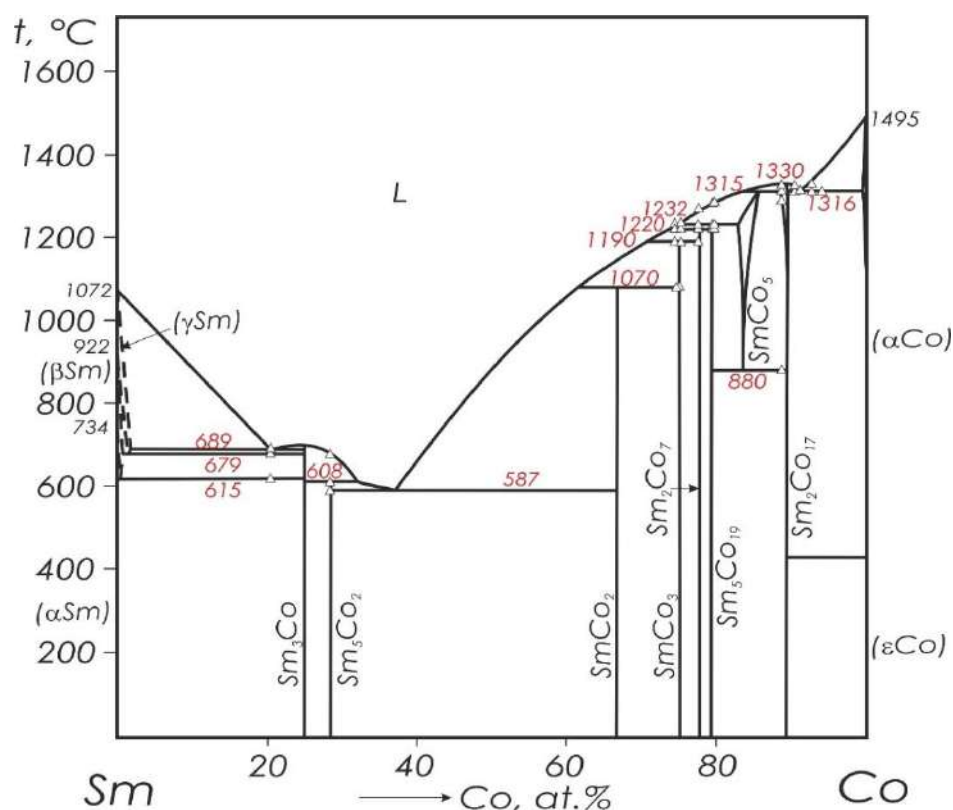


Рисунок 20 – Диаграмма состояния системы Sm-Co (по данным настоящей работы)

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 $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Sm}) + \text{SmFe}_2$. Этот результат хорошо согласуется с данными работы [28], в которой температура эвтектики определена как 720 °C. Эффект при 737 °C соответствует перитектической реакции $L + (\beta\text{Sm}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Sm})$. На рисунке 21 представлена микроструктура этого сплава, в которой присутствует первичная (βSm) -фаза и эвтектика $((\alpha\text{Sm}) + \text{SmFe}_2)$. При этом микроструктура сплава с 75 ат.% Sm является полностью эвтектической $((\alpha\text{Sm}) + \text{SmFe}_2)$. Методом МРСА подтверждена, что эвтектическая точка соответствует 75 ат.% Sm (Рисунок 22).

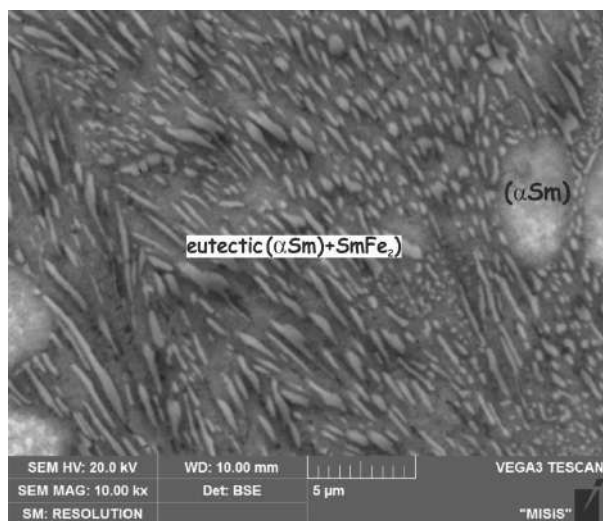


Рисунок 21– Микроструктура литого сплава системы Fe-Sm с 80 ат.% Sm

Температура инвариантного метатектического равновесия $(\gamma\text{Sm}) \rightleftharpoons (\beta\text{Sm}) + \text{L}$, по результатам ДТА сплава с 95 ат.% Sm, составляет 922 °С. Следует отметить, что по данным МРСА растворимость Fe в Sm не превышает 0.4 ат.%.

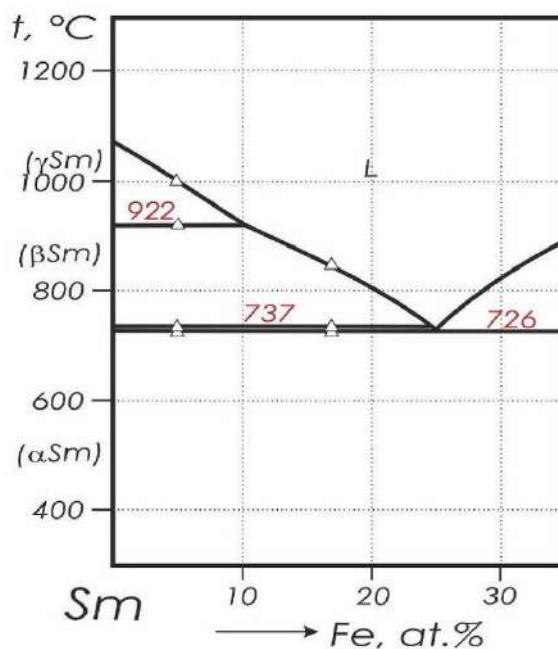


Рисунок 22– Уточненная частичная фазовая диаграмма системы Sm-Fe (фрагмент области, богатой Sm)

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 ($T_{отж} = T_{sol} - 5... 20$ °С) 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.

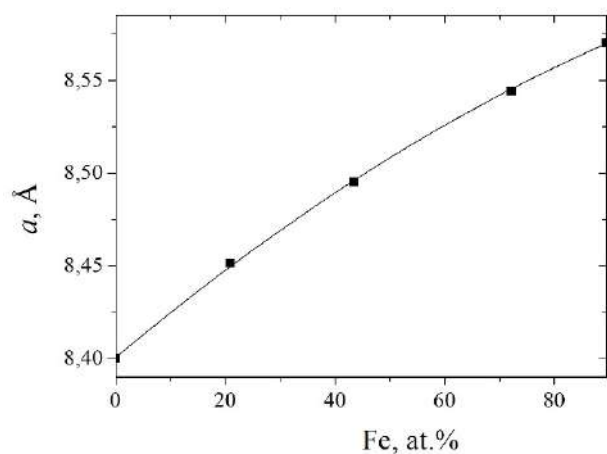
Соединения Sm_2Fe_{17} и Sm_2Co_{17} (структурный тип $Zn_{17}Th_2$, $hR57-R-3m$) образуют непрерывный твердого раствора $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ при температуре солидуса. Область гомогенности фазы $Sm_2(Fe,Co)_{17}$ расположена вдоль изоконцентраты 11 ат.% Sm вследствие взаимного замещения атомов Co / Fe 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 а, б) и демонстрируют небольшие положительные отклонения от закона Vegарда.

Изоструктурные соединения $SmFe_3$ и $SmCo_3$ (структурный тип $PuNi_3$, $hR36-R-3m$) и изоструктурные фазы Лавеса $SmFe_2$ и $SmCo_2$ (структурный тип $MgCu_2$, $cF24-Fd-3m$) 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 Vegарда.

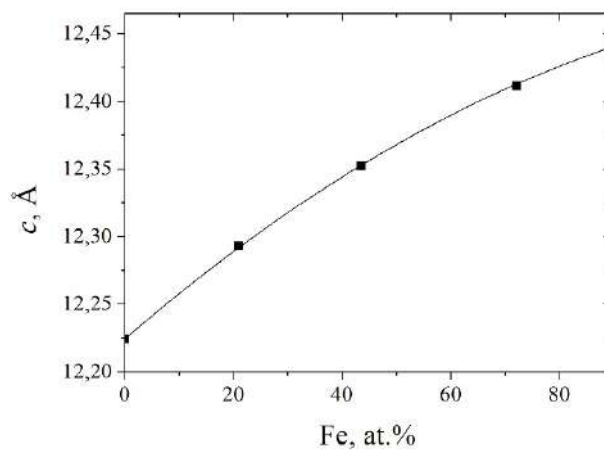
Среди бинарных соединений фазы $SmCo_5$ и Sm_2Co_7 имеют самые большие области гомогенности при температуре солидуса; по данным МРСА в них растворяется 20 и 35 ат.% Fe, соответственно. Параметры решетки фаз $SmCo_5$ и Sm_2Co_7 постепенно увеличиваются с увеличением содержания Fe (Рисунок 23 е, ж). Следует отметить, что по данным РФА 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 Gd_2Co_7 (таблица п.2.5 Приложения 2, Рисунок 24 а).

Остальные фазы системы Sm-Fe-Co имеют существенно меньшие области гомогенности. Максимальная растворимость Fe в фазе Sm_5Co_{19} по данным МРСА сплава № 20, отожженного при подсолидусной температуре (1190 °С в течение 6 часов), не превышает 5 ат.% (таблица п.2.4 Приложения 2). Максимальная растворимость Fe в фазе

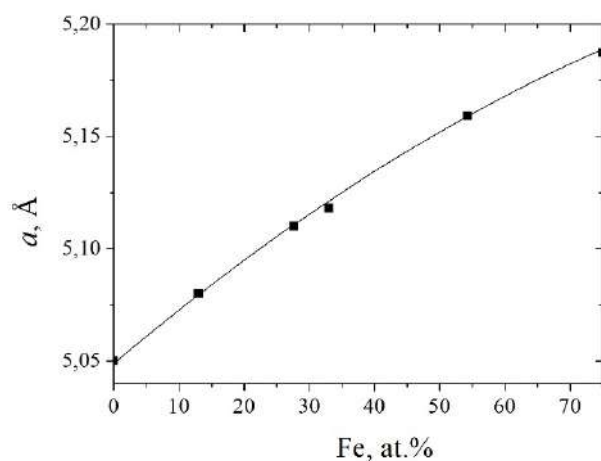
Sm_5Co_2 и Sm_3Co составляет 1 и 4 ат.%, соответственно. Максимальная растворимость самария в фазе ($\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$) определена как менее 1 ат.% (таблица п.2.4).



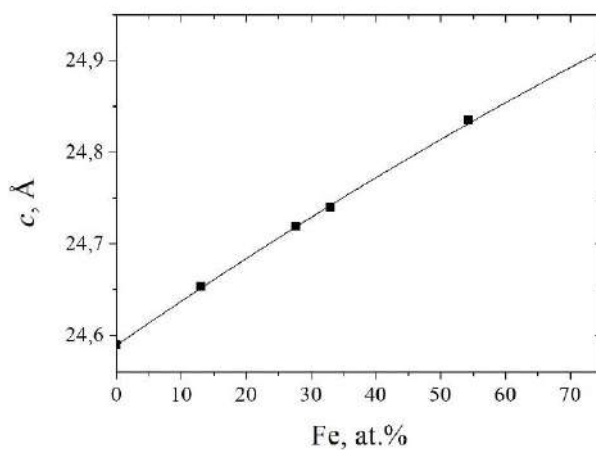
a



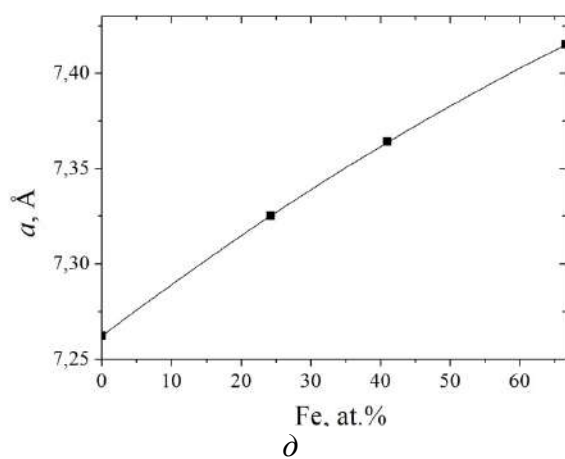
б



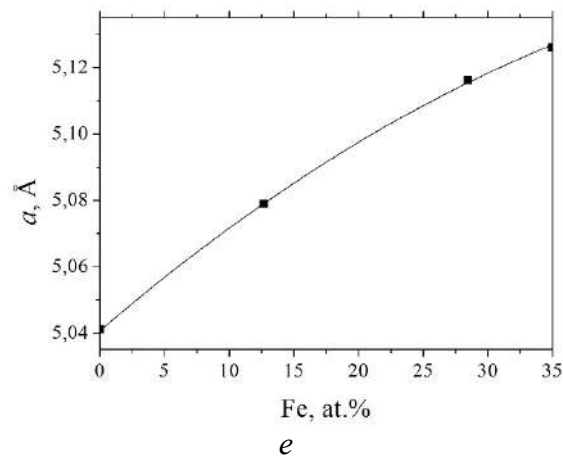
в



г



д



е

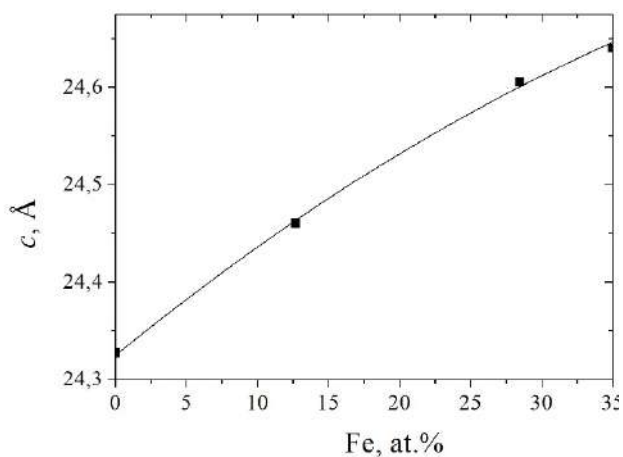


Рисунок 23 – Зависимость параметров кристаллической решетки фаз системы Sm-Fe-Co от концентрации Fe
a – $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$, параметр *a*;
б – $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$, параметр *c*;
в – $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, параметр *a*;
г – $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, параметр *c*;
д – $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$, параметр *a*;
е – Sm_2Co_7 , параметр *a*;
ж – Sm_2Co_7 , параметр *c*

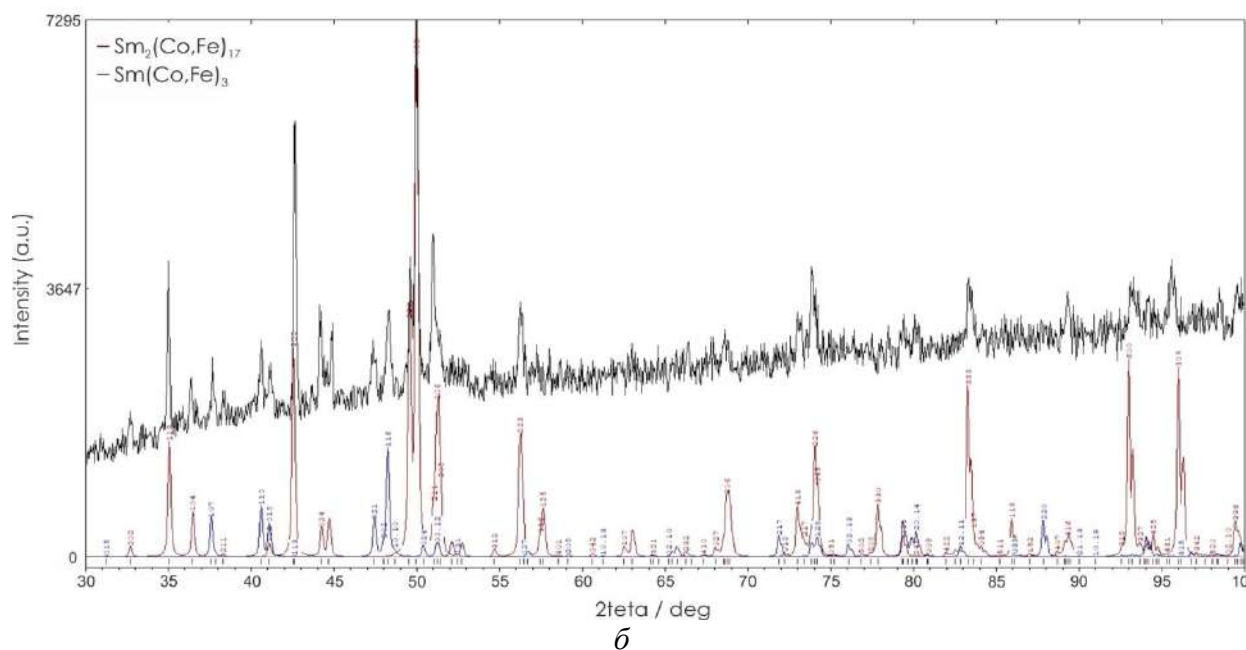
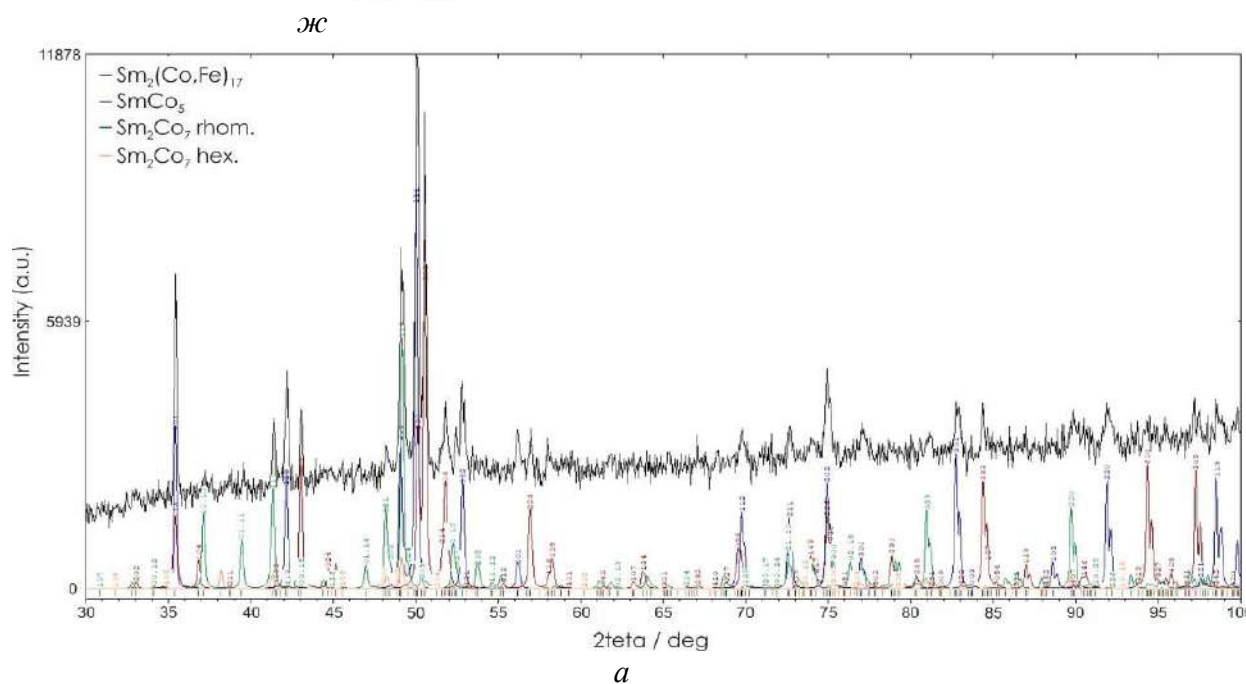
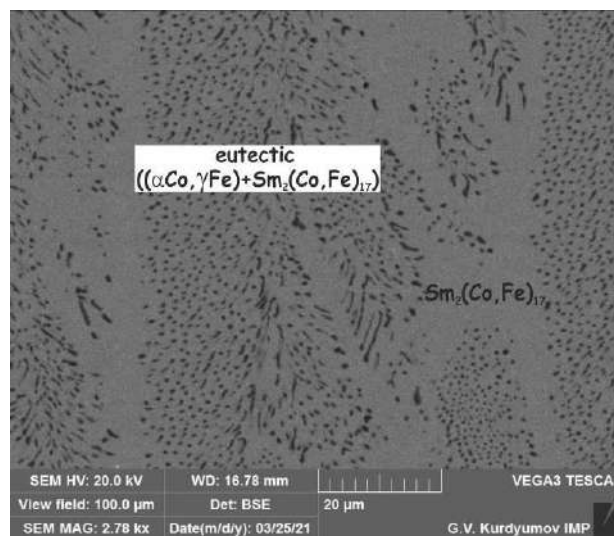
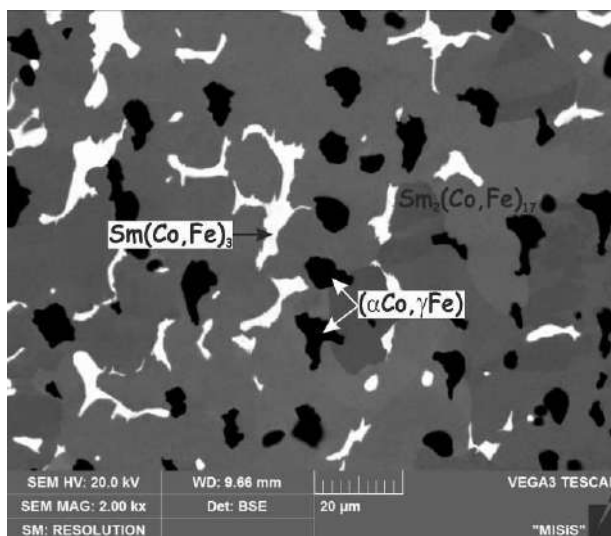


Рисунок 24 – Рентгенограммы сплавов системы Sm-Fe-Co: *a* – Fe-65%Co-15% Sm (№12), 1130 °C / 6 ч, $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$; *б* – Fe-15%Co-15% Sm (№5), литой, $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$

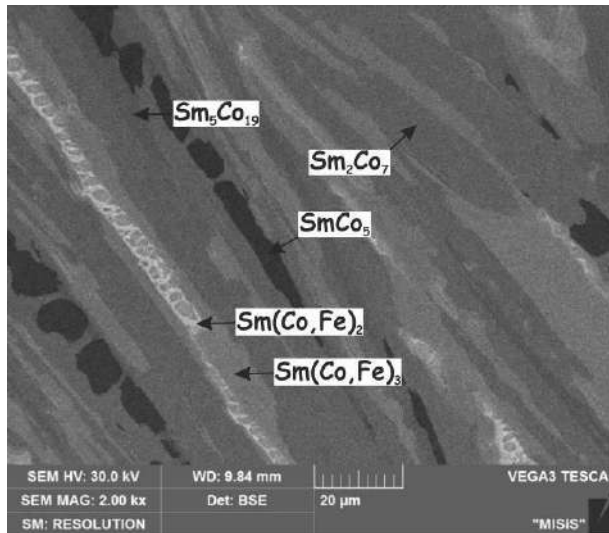
На основании результатов исследования кристаллизации образцов сплавов различных составов была построена проекция поверхности ликвидуса системы Sm-Fe-Co во всей области концентраций (Рисунок 26). Поверхность ликвидуса характеризуется наличием 13-и областей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (αCo , γFe), (δFe), (γSm), (βSm), (αSm) и двойных фаз $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$, SmCo_5 , $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_2Co_7 , Sm_5Co_2 и Sm_3Co , 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 а) первично кристаллизуется фаза ($\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}$), в то время как в образцах сплавов № 3 и № 5 (Рисунок 25 б) – фаза $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$. На основании этих данных, а также результатов измерения среднего состава эвтектики ($(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$) методом МРСА в сплаве №3 (таблица п.2.4 Приложения 2), было определено положение моновариантной кривой *e1316p1284* (Рисунок 26), соответствующей совместной кристаллизации фаз ($\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}$) и $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$. Следует отметить, что характер равновесия $L + (\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ изменяется с эвтектического $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ в бинарной Sm-Co системе на перитектический $L + (\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ в двойной системе Sm-Fe. Моновариантная кривая (*e1316p1284*) пересекает область гомогенности фазы $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$.

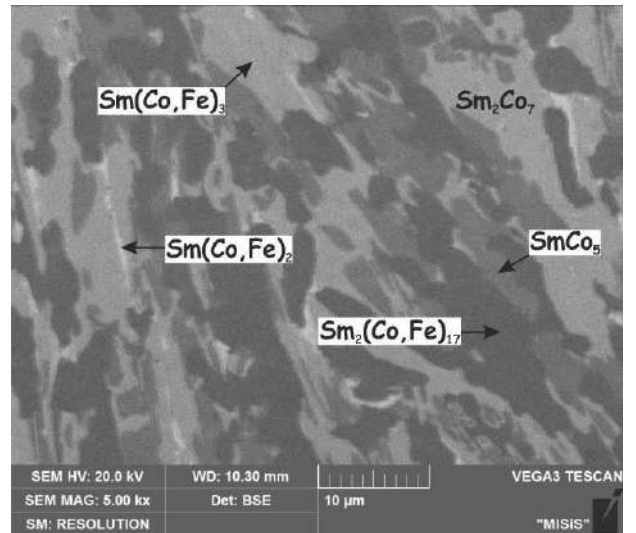
В образцах сплавов №№ 15, 19-21, 24, 25 первично кристаллизуется фаза SmCo_5 (Рисунок 25 в). Положение моновариантной кривой (*p1315U2*), соответствующей реакции $L + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{SmCo}_5$, очевидно из наблюдения первичной фазы $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ в структуре образцов №№ 11-14, 16-18, 22, 23 (Рисунок 25 г) в отличие от первичной фазы SmCo_5 в образцах №15 и №24.



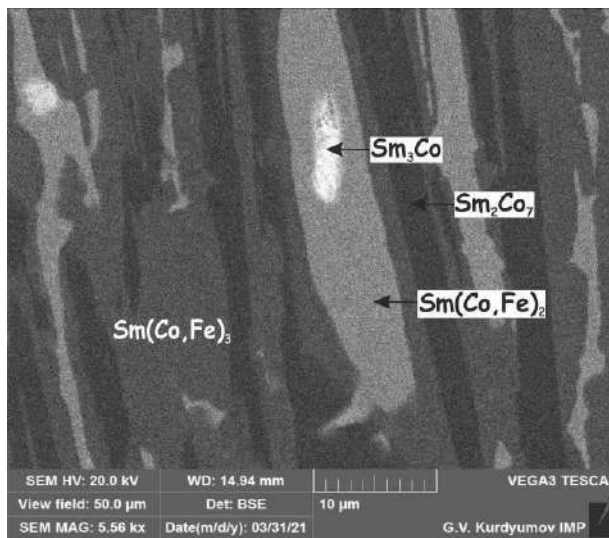
a



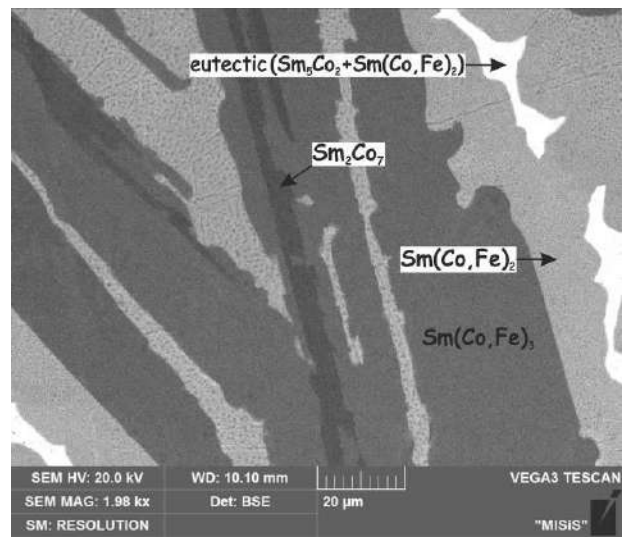
b



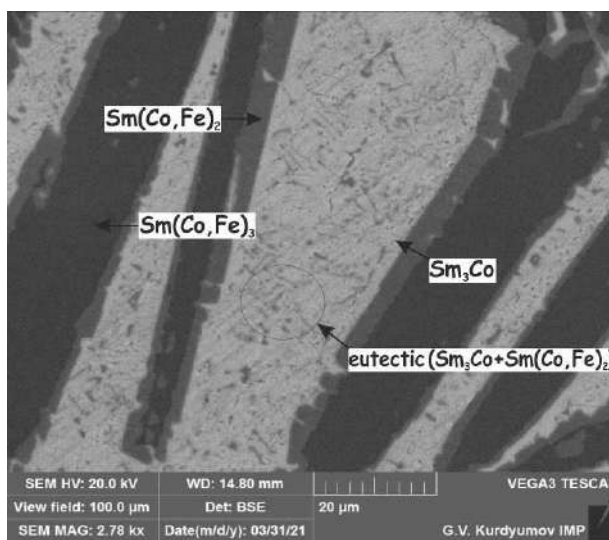
б



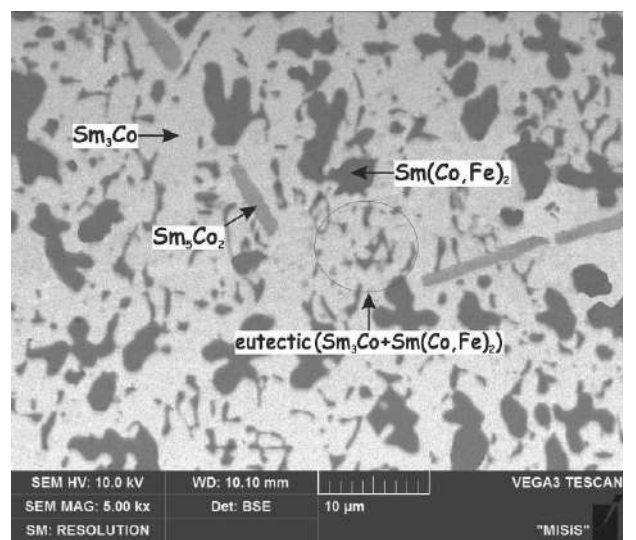
2



д

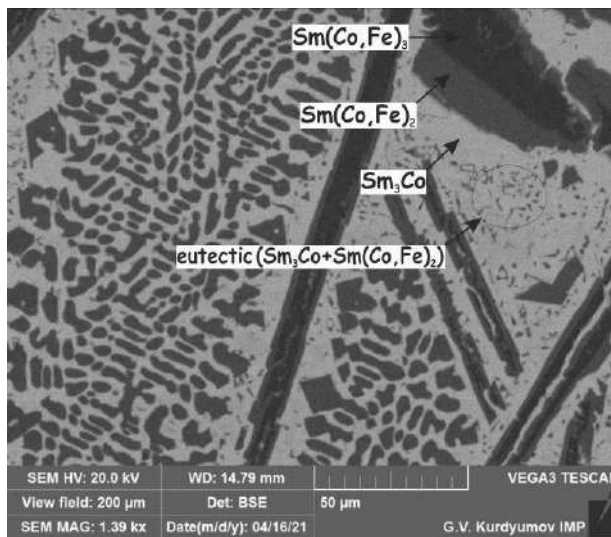


e

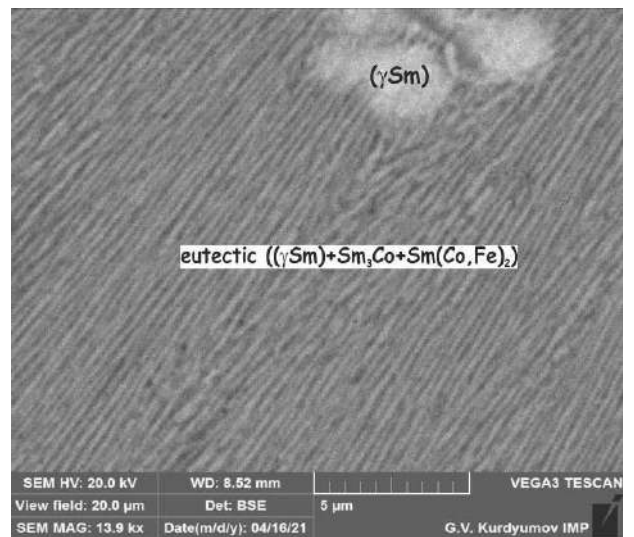


ЖС

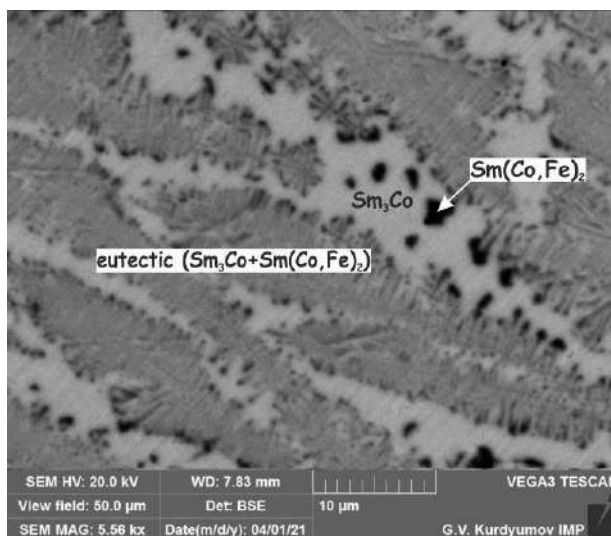
3



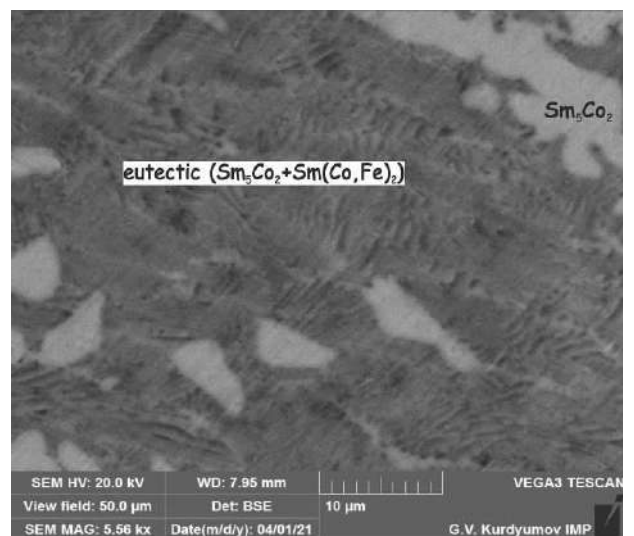
u



к



л



м

Рисунок 25 – Микроструктура литых сплавов системы Sm-Fe-Co: а – Fe-35%Co-10%Sm (№1), увеличение $\times 2000$, $(\alpha_{Co}, \gamma_{Fe}) + Sm_2(Fe, Co)_{17} + Sm(Fe, Co)_3$; б – Fe-55%Co-10%Sm (№3), увеличение $\times 2780$, $Sm_2(Fe, Co)_{17} + \text{эвтектика } ((\alpha_{Co}, \gamma_{Fe}) + Sm_2(Fe, Co)_{17})$; в – Fe-70%Co-25%Sm (№25) увеличение $\times 2000$, $SmCo_5 + Sm_5Co_{19} + Sm_2Co_7 + Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2$; г – Fe-63%Co-17%Sm (№13), увеличение $\times 5000$, $Sm_2(Fe, Co)_{17} + SmCo_5 + Sm_2Co_7 + Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2$; д – Fe-55%Co-25%Sm (№29) увеличение $\times 5560$, $Sm_2Co_7 + Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2 + Sm_3Co$; е – Fe-65%Co-30%Sm (№31) увеличение $\times 1980$, $Sm_2Co_7 + Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2 + \text{эвтектика } (Sm(Fe, Co)_2 + Sm_5Co_2)$; ж – Fe-15%Co-40%Sm (№34) увеличение $\times 2780$, $Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2 + \text{эвтектика } (Sm(Fe, Co)_2 + Sm_3Co)$; з – Fe-35%Co-60.5%Sm (№40), увеличение $\times 5000$, $Sm(Fe, Co)_2 + Sm_3Co + Sm_5Co_2$; и – Fe-25%Co-50%Sm (№36), увеличение $\times 1390$, $Sm(Fe, Co)_3 + Sm(Fe, Co)_2 + \text{эвтектика } (Sm_3Co + Sm(Fe, Co)_2)$; к – Fe-10%Co-76%Sm (№47), увеличение $\times 13900$, $(\gamma_{Sm}) + \text{эвтектика } (Sm(Fe, Co)_2 + Sm_3Co + (\gamma_{Sm}))$; л – Fe-30%Co-65%Sm (№42) увеличение $\times 5560$, $Sm_3Co + \text{эвтектика } (Sm_3Co + Sm(Fe, Co)_2)$; м – Fe-27%Co-65%Sm (№43), увеличение $\times 5560$, $Sm_5Co_2 + \text{эвтектика } (Sm(Fe, Co)_2 + Sm_5Co_2)$.

Несмотря на то, что ни один состав исследованных сплавов не попал в область первичной кристаллизации фазы Sm_5Co_{19} , ее положение не может существенно отличаться от показанного на рисунке 26, поскольку в сплаве № 25 (Рисунок 25 в) фаза $SmCo_5$ является

первичной, таким образом моновариантные кривые $L + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ ($p_{1232}U_1$) и $L + \text{Sm}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_7$ ($p_{1220}U_1$) 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 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ наблюдалась только в сплавах №№ 20, 21, 25. Микроструктура сплава № 25 представлена на рисунке 25 в. Путь кристаллизации в этом сплаве довольно сложен: после первичной кристаллизации фазы SmCo_5 последовательно кристаллизуются фазы $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_2Co_7 , SmCo_3 и SmCo_2 по перитектическим реакциям. Между тем, наблюдение первичной фазы SmCo_5 в сплаве №25 (рисунок 25 в), в отличие от первичной фазы Sm_2Co_7 в сплаве №29 (рисунок 25 д), позволило построить моновариантную кривую $L + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_7$ (U_1U_2) между составами этих сплавов.

Составы сплавов №№ 27, 29-31 расположены в области первичной кристаллизации фазы Sm_2Co_7 (рисунок 25 д, е). Граница этой области первичной кристаллизации ограничена составами сплавов №27 и №31 (рисунок 25 е), 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 (рисунок 25 е), в отличие от первичной $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ фазы в образце №28, однозначно указывает на то, что моновариантная кривая $L + \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ (p_7U_3) проходит между составами этих сплавов.

Области первичной кристаллизации фаз $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ и $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ разделены моновариантной кривой $L + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ (U_3p_{1014}), положение которой определено по данным СЭМ и МРСА сплавов №№ 26, 32-35. Согласно СЭМ и МРСА, фаза $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ первой кристаллизуется в сплавах №26 и №32, а фаза $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ – в сплавах №33-35 (рисунок 25 ж). Небольшое количество первичных кристаллов фазы $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ в сплавах №26 и №32 указывает на то, что моновариантная кривая $L + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ (U_3p_{1014}) расположена близко к составам этим сплавам.

Составы сплавов №37-41 расположены в области первичной кристаллизации фазы Лавеса $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$ (рисунок 25 з). Наблюдение первичной фазы Лавеса $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$ в образцах №№ 37-39, в отличие от первичной фазы $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ в образце № 36 (рисунок 25 и), свидетельствует о положении моновариантной кривой $L + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3 \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Co},\text{Fe})_2$, 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 (γSm), (βSm) и (αSm). Области первичной кристаллизации фаз (βSm) и (αSm) очень маленькие и показаны ориентировочно. Область первичной кристаллизации (γSm) построена на основании

наблюдения первичной фазы (γSm) в сплавах № 47 (рисунок 25 к) и № 49, в отличие от первичной фазы Sm_3Co в сплаве № 48. Область Sm_3Co ограничена составом сплава № 46, который является полностью эвтектическим ($(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$). Кроме того, в сплаве № 42 (рисунок 25 л) наблюдается очень небольшое количество первичной фазы Sm_3Co и эвтектика ($\text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$).

Только состав сплава № 43 находится в небольшой области первичной кристаллизации фазы Sm_5Co_2 . Микроструктура этого сплава представлена на рисунок 25 м, из которого видно, что после первичной кристаллизации фазы Sm_5Co_2 образуется бинарная эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$).

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.

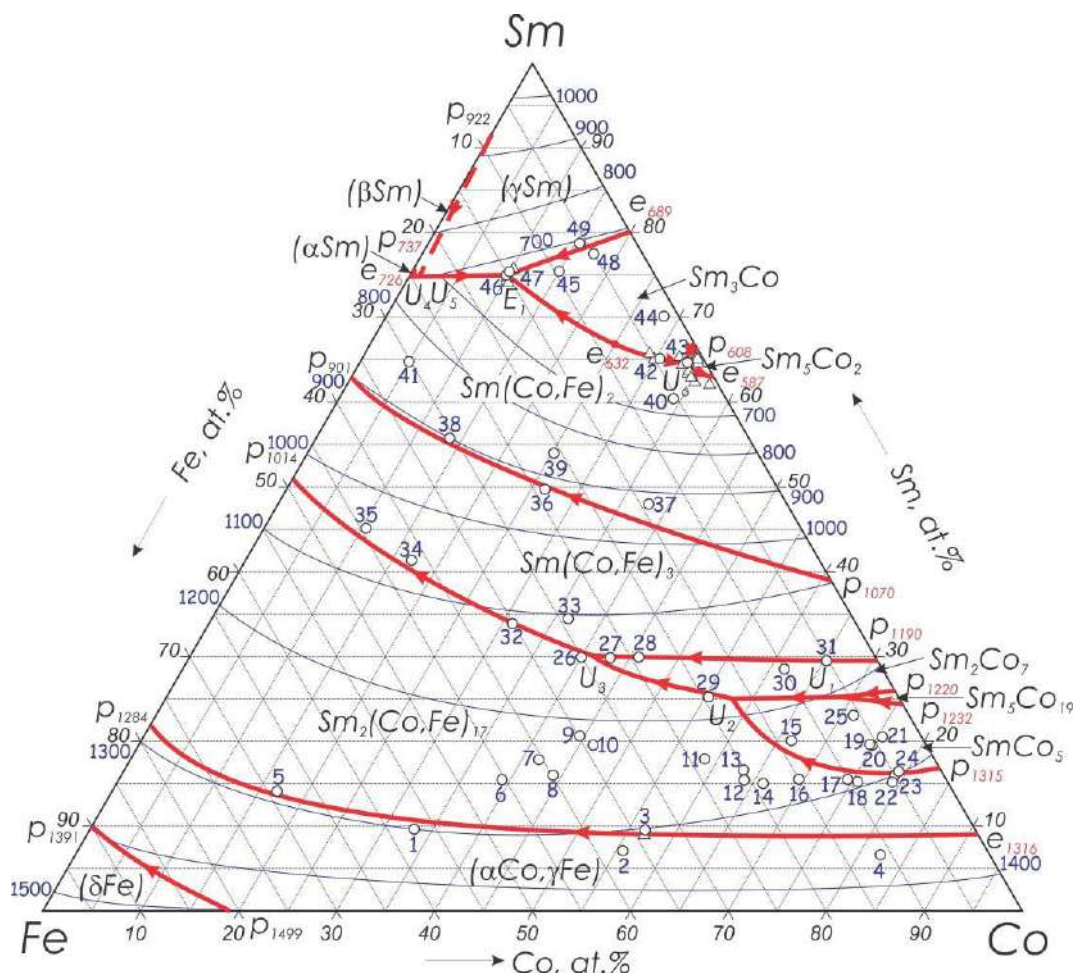


Рисунок 26 – Проекция поверхности ликвидус; символом \circ обозначены составы сплавов

В соответствии с данными МСА и МРСА (таблица п.2.4 Приложения 2) большинство бинарных фаз, за исключением $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_3Co и Sm_5Co_2 , демонстрирует высокую растворимость третьего компонента. Положение конодных треугольников

трехфазных областей определено на основе данных МРСА 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 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$ поверхности солидуса. В микроструктуре этого сплава можно выделить три фазы (Рисунок 27 а). При этом в структуре сплава №19, отожженном при подсолидусной температуре (1190 °С в течение 6 часов), фаза $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ уже отсутствует. На кривой нагрева сплава №20 присутствует тепловой эффект при 1205 °С (таблица п.2.3 Приложения 2), соответствующий протеканию реакции переходного типа $L_{U1} + \text{Sm}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$.

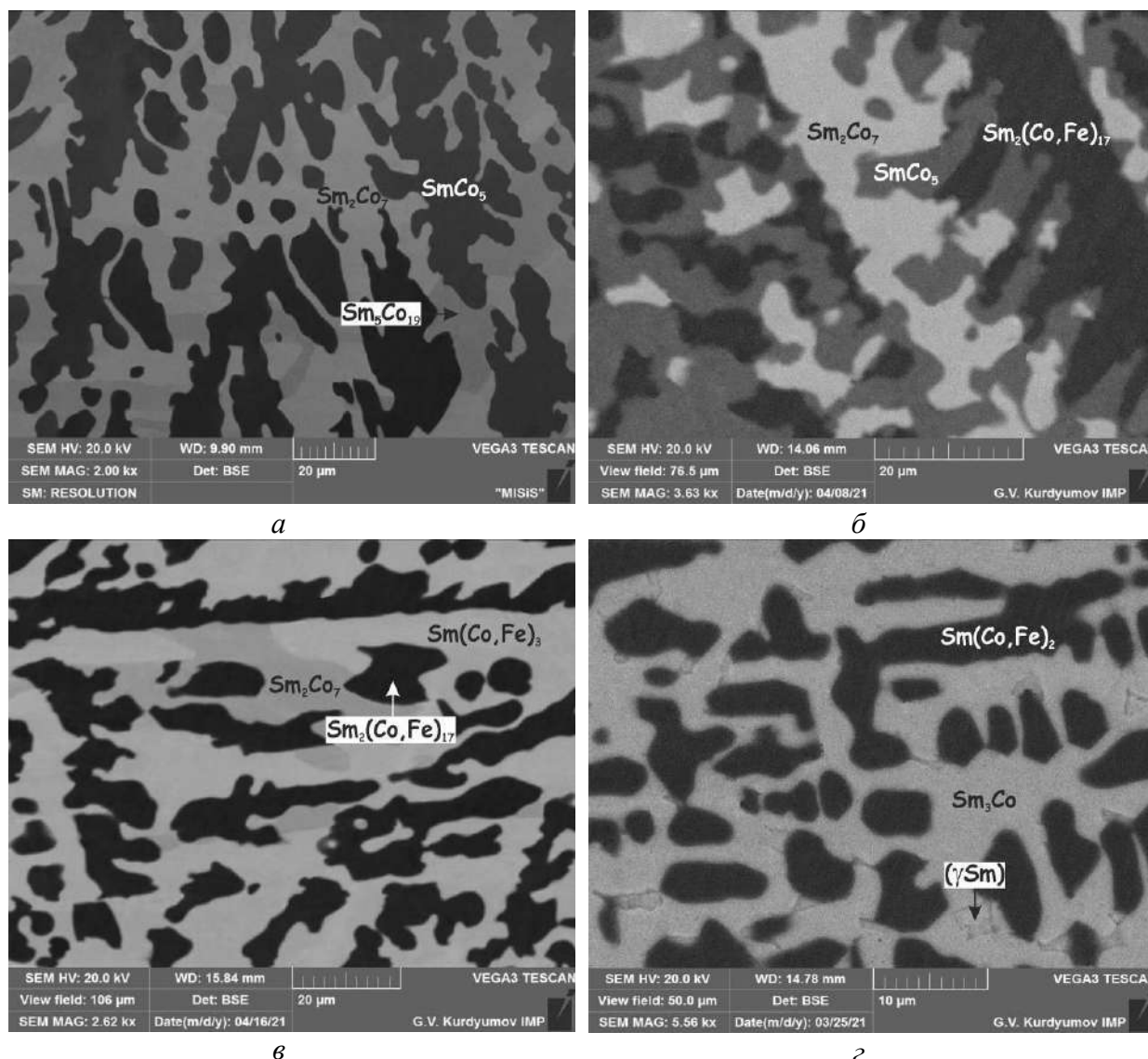


Рисунок 27 – Микроструктуры отожженных сплавов системы Sm-Fe-Co:
 а – Fe-75%Co-20%Sm (№20), 1190 °С / 6 ч, увеличение $\times 2000$, $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$;
 б – Fe-65%Co-15%Sm (№12), 1130 °С / 6 ч, увеличение $\times 3630$, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$;
 в – Fe-40%Co-20%Sm (№7), 1100 °С / 6 ч, увеличение $\times 2620$, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe,Co})_3$;
 з – Fe-15%Co-50%Sm (№38), 600 °С / 6 ч, увеличение $\times 5560$, $(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe,Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$.

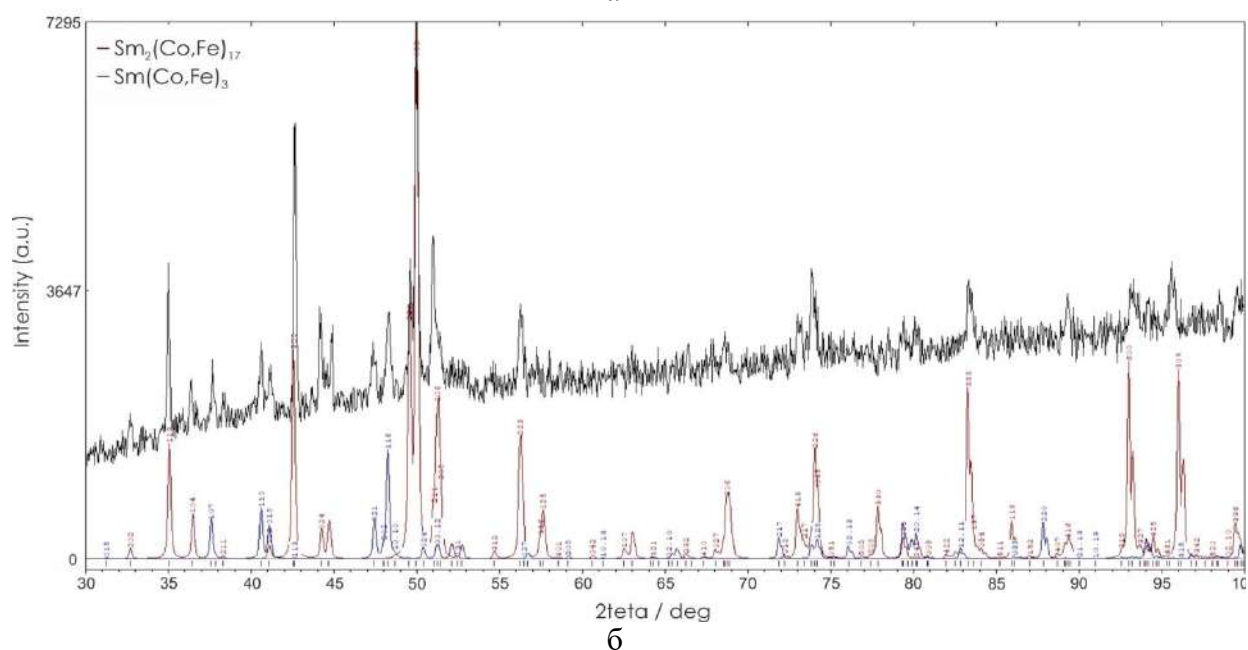
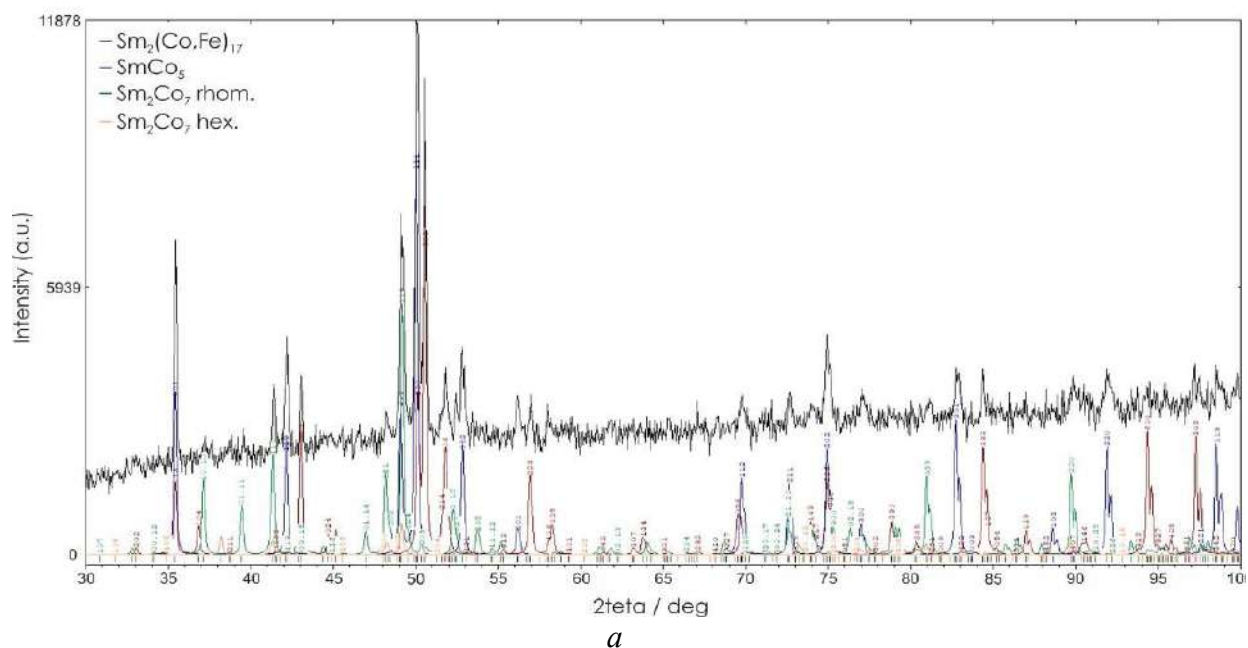


Рисунок 28 – Рентгенограммы сплавов системы Sm-Fe-Co:
 а – Fe-65%Co-15%Sm (№12), 1130 °С / 6 ч, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$;
 б – Fe-15%Co-15%Sm (№5), литой, $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe,Co})_3$

В микроструктуре сплава № 12, отожженного при подсолидусной температуре (1130 °С в течение 6 часов), присутствуют три фазы $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17}$, 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 а). По результатам ДТА образцов №12 и №13 было определено, что в этих сплавах реализуется четырехфазное нонвариантное равновесие U-типа $\text{Lu}_2 + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$ при 1146 °С.

Существование трехфазной области $\text{Sm}_2(\text{Fe,Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe,Co})_3$, а также ее положение, установлено по данным РФА, МСА и МРСА отожженного при 1100 °С в

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

Согласно данным МРСА установлено, что составы сплавов №№ 38, 41, 45-49, отожженные при подсолидусной температуре (600° С в течение 6 часов), расположены в трехфазной области $(\gamma Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2$. В микроструктуре сплава №38, которая показана на рисунке 27 з, присутствуют три фазы: (γSm) (светлая фаза), Sm_3Co (светло-серая) и $Sm(Fe,Co)_2$ (темно-серая). Состав этих фаз установлен методом МРСА (таблица п.2.4 Приложения 2). По результатам ДТА сплавов №№ 38, 41, 45-49 температура нонвариантного эвтектического превращения $L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2$ составляет 630 °С (таблица п.2.3 Приложения 2). Структура сплава № 46 является полностью эвтектической $((\gamma Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2)$. Состав этой тройной эвтектики установлен методом МРСА (таблица п.2.4 Приложения 2).

Помимо трехфазной области $(\gamma Sm) + Sm_3Co + Sm(Fe,Co)_2$ на поверхности солидуса существуют очень узкие трехфазные области $(\alpha Sm) + (\beta Sm) + Sm(Fe,Co)_2$ и $(\beta Sm) + (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2$. 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 а. Можно предположить, что эти трехфазные области, скорее всего, образуются в результате протекания нонвариантных реакций переходного типа $L_{U4} + (\alpha Sm) \rightleftharpoons (\beta Sm) + Sm(Fe,Co)_2$ и $L_{U5} + (\beta Sm) \rightleftharpoons (\gamma Sm) + Sm(Fe,Co)_2$ ниже 726 °С.

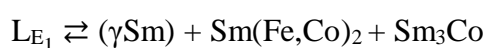
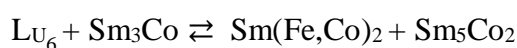
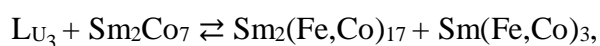
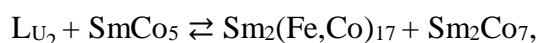
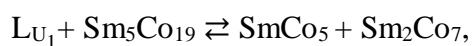
Составы сплавов № 40 и № 42 попали в область двухфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2 + Sm_3Co$, а составы сплавов №43 и №44 находятся в области двухфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2 + Sm_5Co_2$. Существование этих двухфазных областей предполагает наличие трехфазного равновесия $Sm(Fe,Co)_2 + Sm_5Co_2 + Sm_3Co$. 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 б. По результатам ДТА сплавов №№ 40, 42-44 определена температура соответствующего нонвариантного превращения переходного типа $L_{U6} + Sm_3Co \rightleftharpoons Sm(Fe,Co)_2 + Sm_5Co_2$, она составляет 597 °С (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 $L \rightleftharpoons SmCo_2 + Sm_5Co_2$ (ДТА-анализ двойного сплава 70ат.%Sm-30ат.%Co указывает на то, что температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons SmCo_2 + Sm_5Co_2$ составляет 587 °С (рисунок п.2.1 з, таблица п.2.1 Приложения 2);

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

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 а). Поверхность солидус системы характеризуется наличием семи трехфазных областей $\text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$, $\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$, $\text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, $(\alpha\text{Sm}) + (\beta\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$, $(\beta\text{Sm}) + (\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2$, $(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$, $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}_5\text{Co}_2$ 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 неинвариантных четырехфазных реакций, одной эвтектического типа и остальных U-типа:



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

Моновариантная кривая $L \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$ имеет седловую точку, соответствующую максимуму температуры на поверхности солидуса $\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$ 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 °C 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 SmCo_5 , $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$, Sm_2Co_7 . В области, богатой Sm, существует широкая область существования жидкой фазы, а также трехфазное равновесие с ее участием : $L + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3 + \text{SmCo}_2$ и соответствующие двухфазные равновесия.

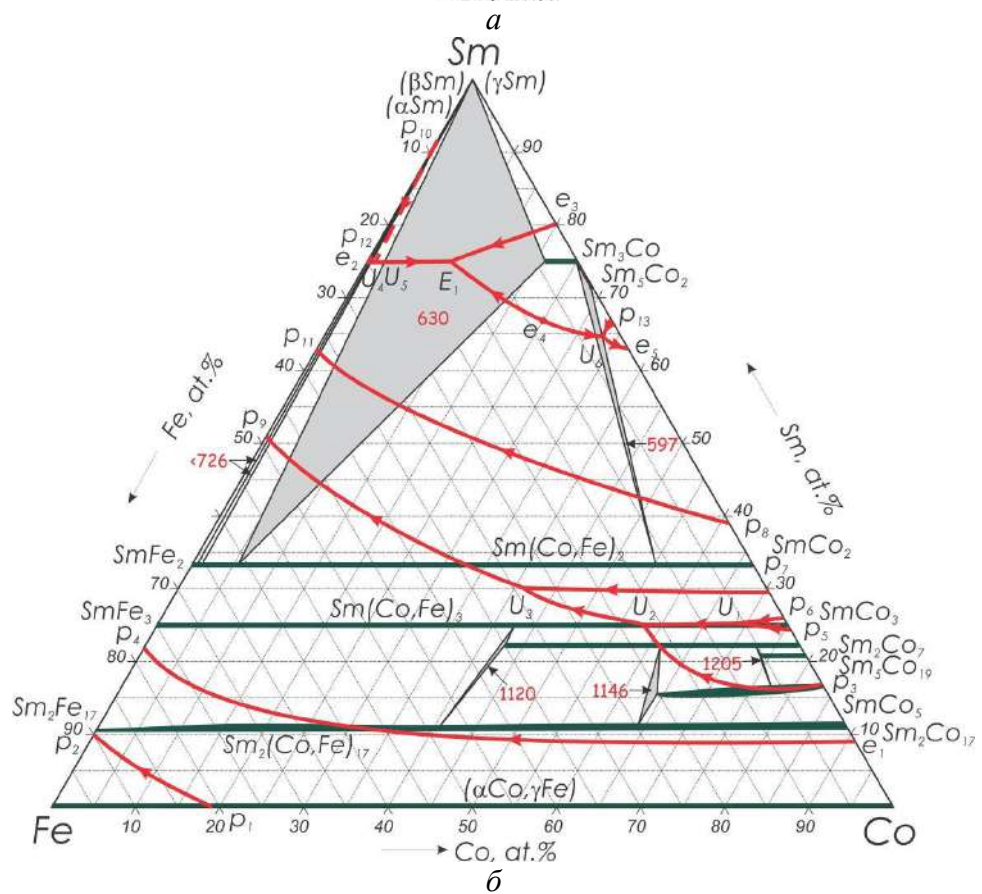
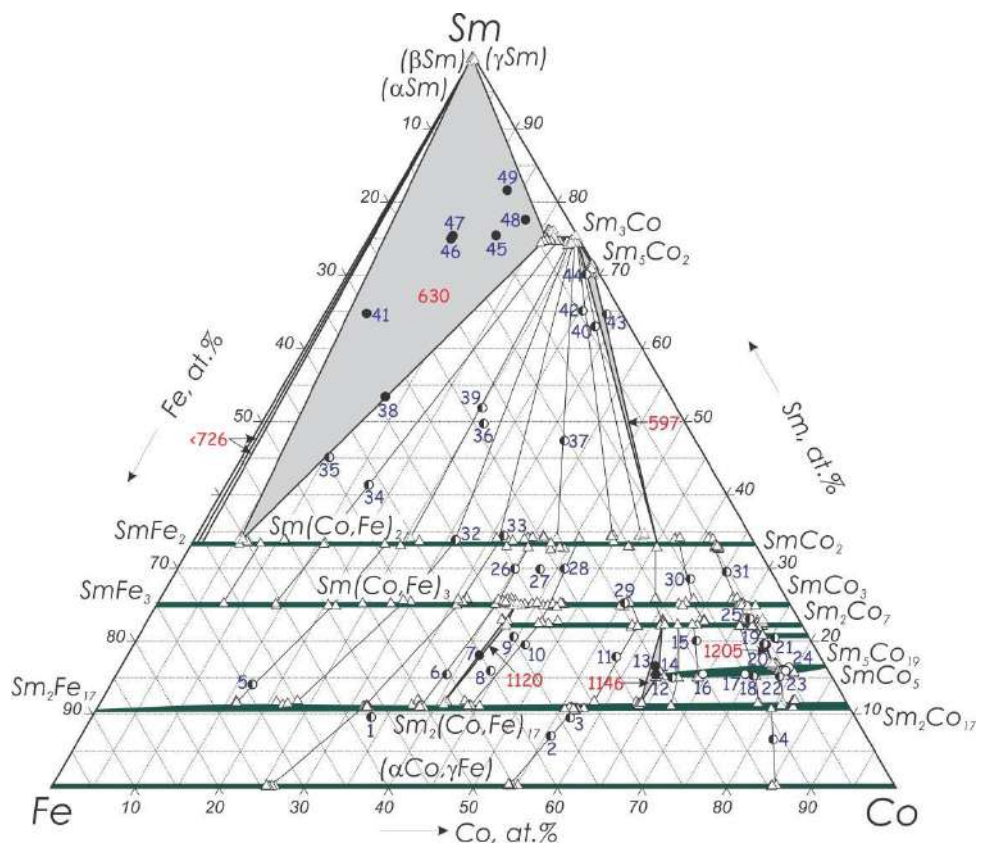


Рисунок 29– Проекция поверхностей солидус (а) и диаграммы плавкости (б) системы Sm-Fe-Co по результатам данного исследования. Символами обозначены:
 ○ –однофазный образец (на проекции поверхности солидус),
 ◐ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

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

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

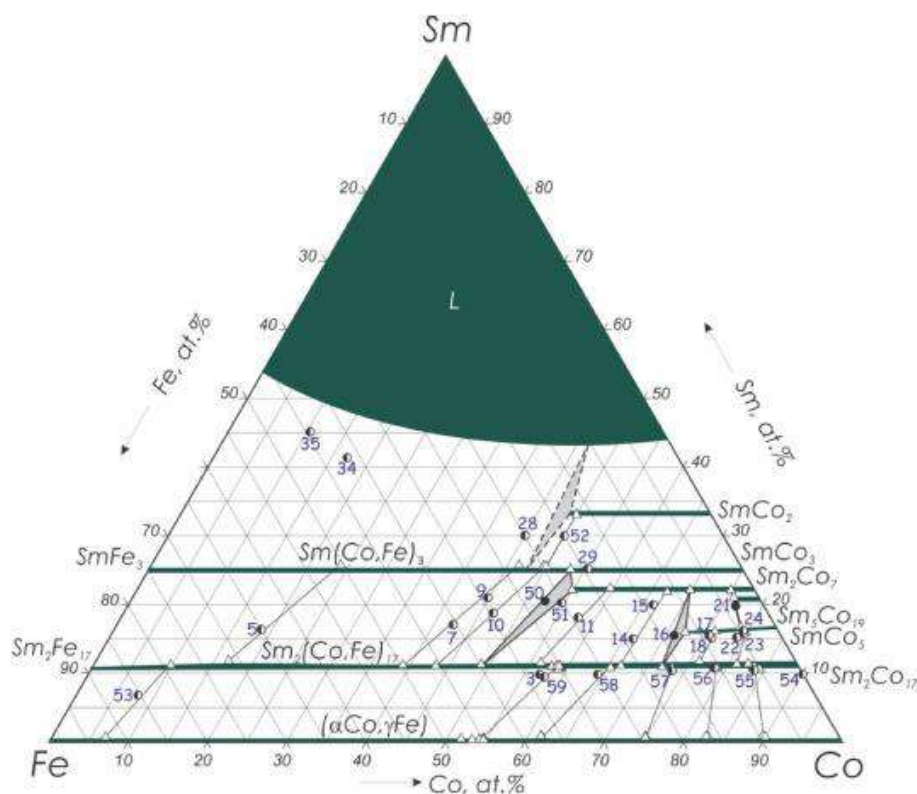


Рисунок 30– Изотермическое сечение системы Sm-Fe-Co по результатам данного исследования. Символами обозначены:

- – однофазный образец (на проекции поверхности солидуса),
- – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – 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 $\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$ и, следовательно, не отражает равновесия с ее участием;
2. вместо соединения Sm_9Co_4 , приведенного в работе [77], существует соединение Sm_5Co_2 ;
3. вместо неинвариантных четырехфазных равновесий $L_{P1} + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, $L_{U1} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ и $L_{U3} + (\text{Sm}) \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$, которые показаны в работе [77], в системе протекают альтернативные реакции $L_{U2} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$, $L_{U3} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ и $L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$;
4. согласно данным работы [77], моновариантные кривые $L+(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})+\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ и $L + \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ имеют седловинные точки, соответствующие минимумам температуры на поверхности солидуса $(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})+\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}$ и $\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17}+\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ при ~ 1105 °C (1378 K) и 905 °C (1178 K), соответственно, однако это не подтверждено в настоящей работе.

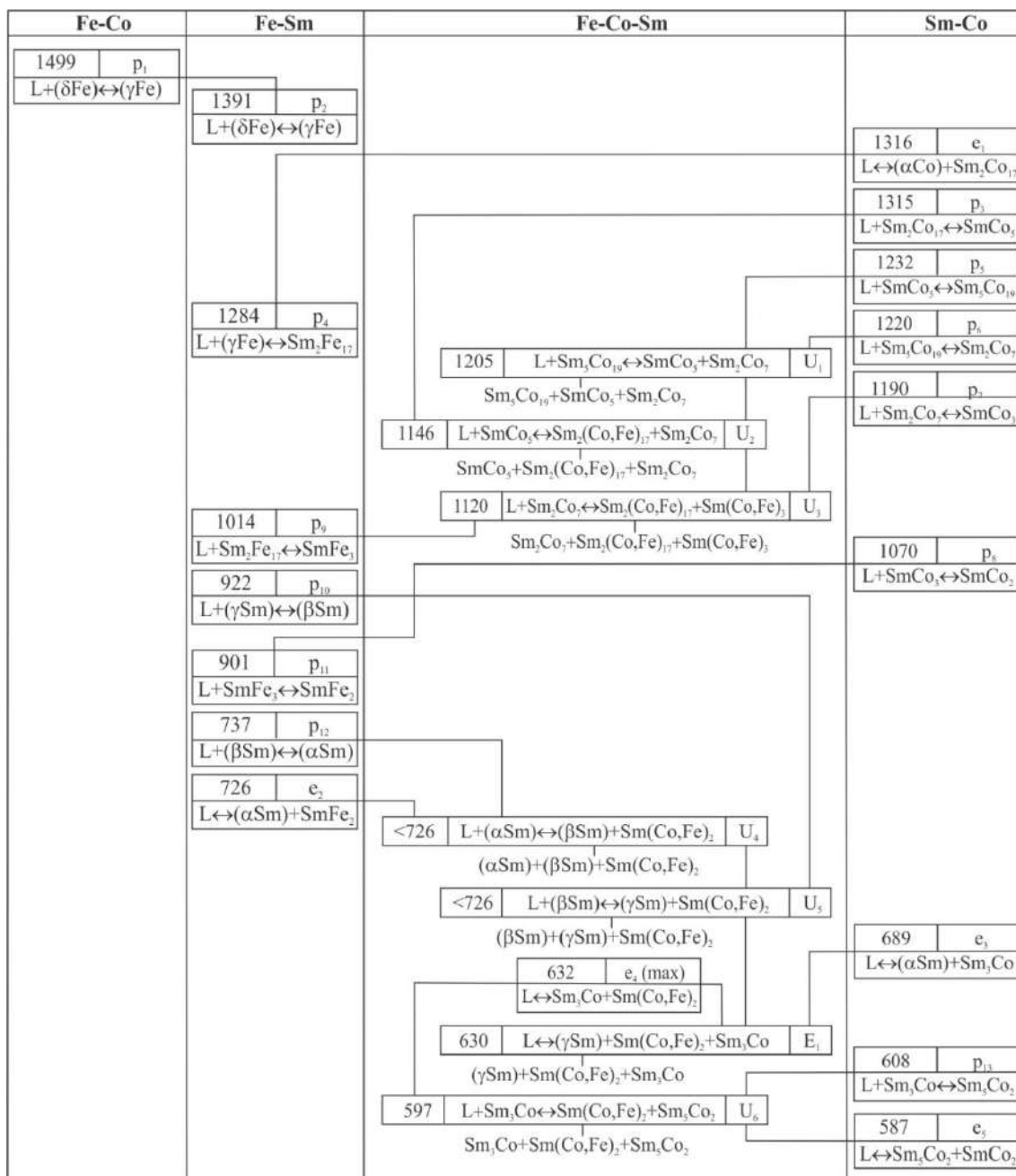


Рисунок 31 – Схема реакций при кристаллизации сплавов Sm-Fe-Co

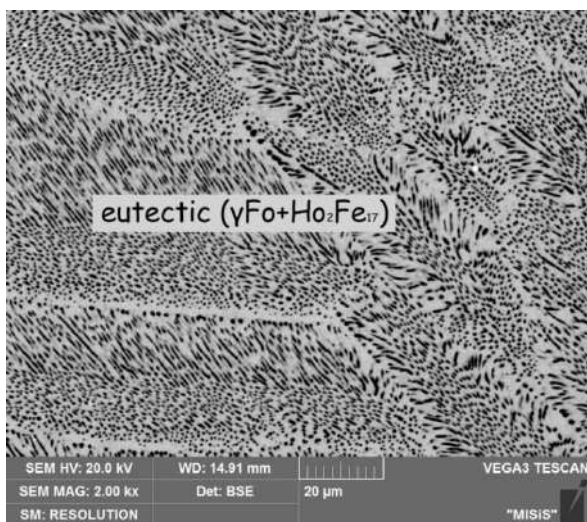
3.3. Результаты исследования фазовых равновесий в системе Ho-Fe

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

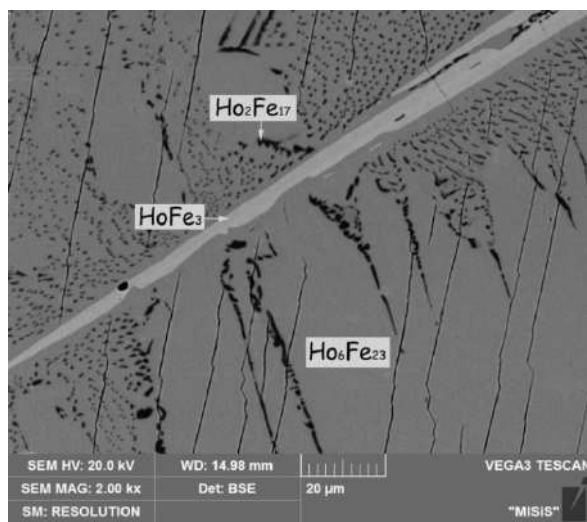
Как уже упоминалось в обзоре литературы, экспериментальное исследование системы Ho-Fe было проведено только в одной работе Roe и O'Keefe [42], а предложенная диаграмма состояния этой системы содержит много термодинамически несовместимых особенностей. Поэтому в данной работе систему Ho-Fe исследовали 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 МРСА и температуры фазовых переходов для всех исследованных сплавов Ho-Fe, представлены в таблицах п.3.1 и 3.2 Приложения 3, соответственно.

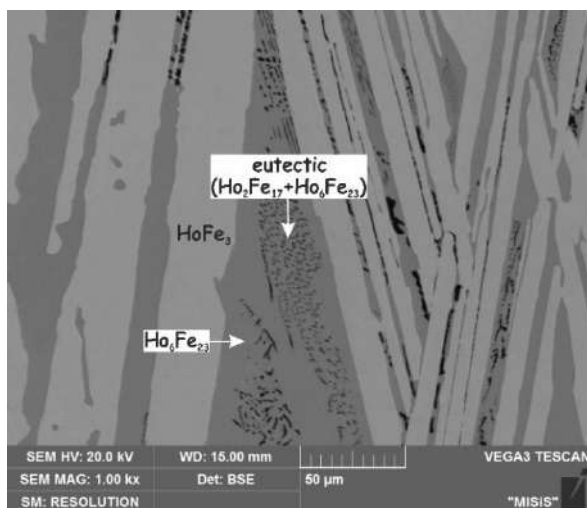
На рисунке 4.3.1 показаны типичные микроструктуры литых образцов сплавов системы Ho-Fe с различным составом. Литая микроструктура образца с 8.5 ат. % Ho полностью эвтектическая (Рисунок 32 а). Температура этой эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ (1335 °C) хорошо согласуется с измеренной ранее авторами работы [42].



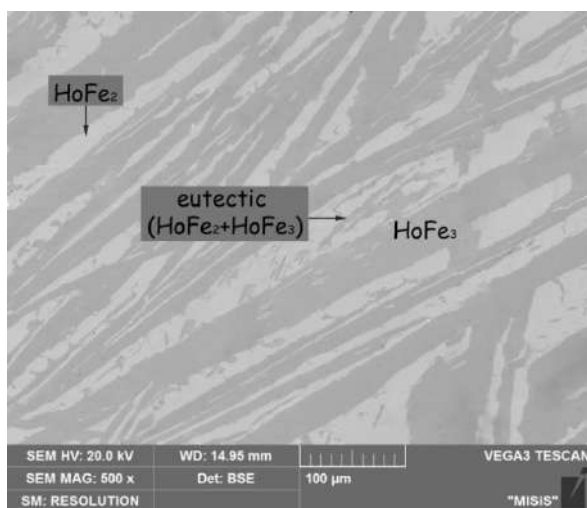
a



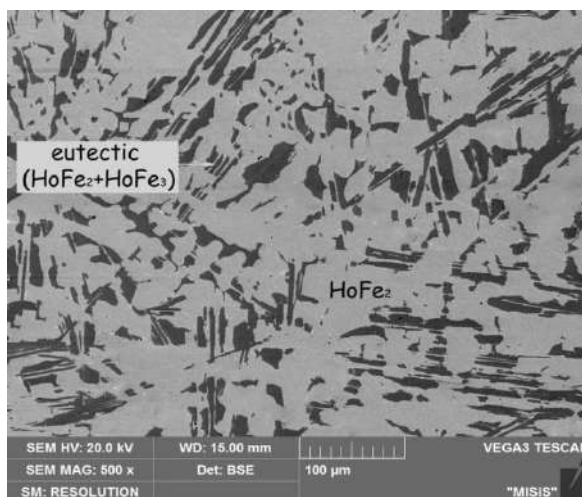
б



в



г



д

Рисунок 32– Микроструктуры литых сплавов системы Ho-Fe: *a* – Fe-8.5ат.%Ho, увеличение $\times 2000$, эвтектика ($(\gamma\text{Fe}) + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$); *б* – Fe- 20.5 ат.% Ho, увеличение $\times 2000$, $\text{HoFe}_3 + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} +$ эвтектика ($\text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$); *в* – Fe-23,3 ат.%Ho, $\times 1000$, $\text{HoFe}_3 + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} +$ эвтектика ($\text{Ho}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$). *г* – Fe-29.3 ат.% Ho, увеличение $\times 500$, $\text{HoFe}_3 +$ эвтектика ($\text{HoFe}_2 + \text{HoFe}_3$); *д* – Fe-31.3 ат.% Ho, увеличение $\times 500$, $\text{HoFe}_2 +$ эвтектика ($\text{HoFe}_2 + \text{HoFe}_3$)

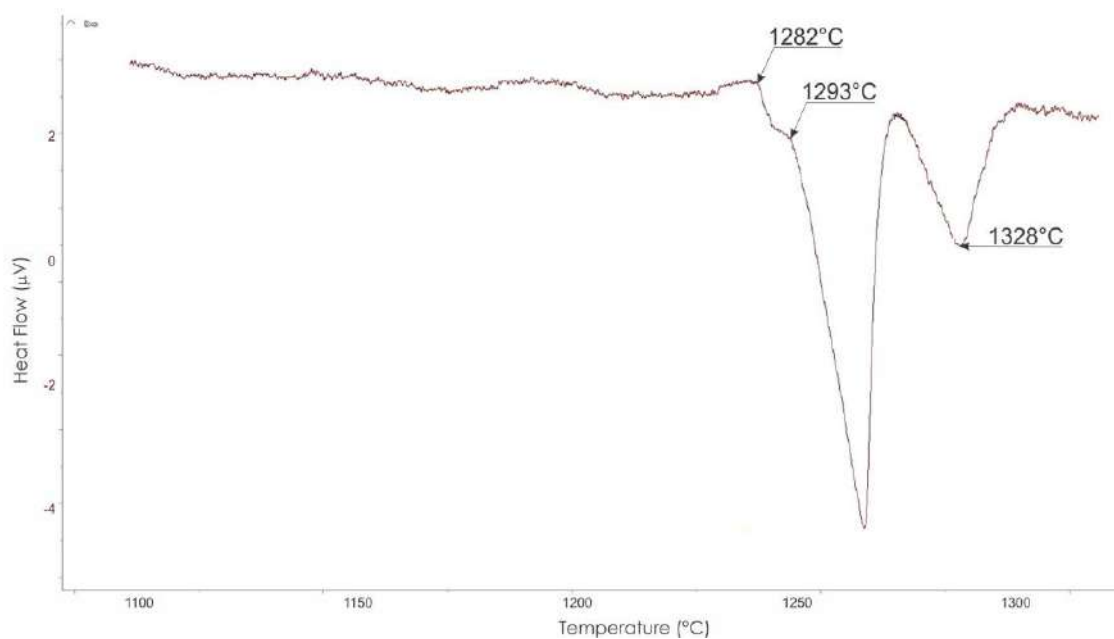
Полученные в настоящей работе данные подтверждают конгруэнтный характер образования соединения $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, наблюдаемый в [42]. Температура плавления $\text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, определенная в рамках диссертационного исследования (1345°C), хорошо согласуется со значением 1343°C , полученным авторами [42].

В отличие от работы [42], нам не удалось подтвердить конгруэнтное образование соединения $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$. В то же время в настоящей работе показано, что соединение HoFe_3 , в отличие от работы [42], плавится конгруэнтно, что подтверждается практически однофазной микроструктурой сплава Fe-25ат.% Ho, содержащей только следы фазы $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$. Таким образом, температура максимума ликвидуса должна быть весьма близка к конгруэнтной температуре плавления HoFe_3 . Согласно нашим данным, температура превращения $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3$ составляет 1328°C .

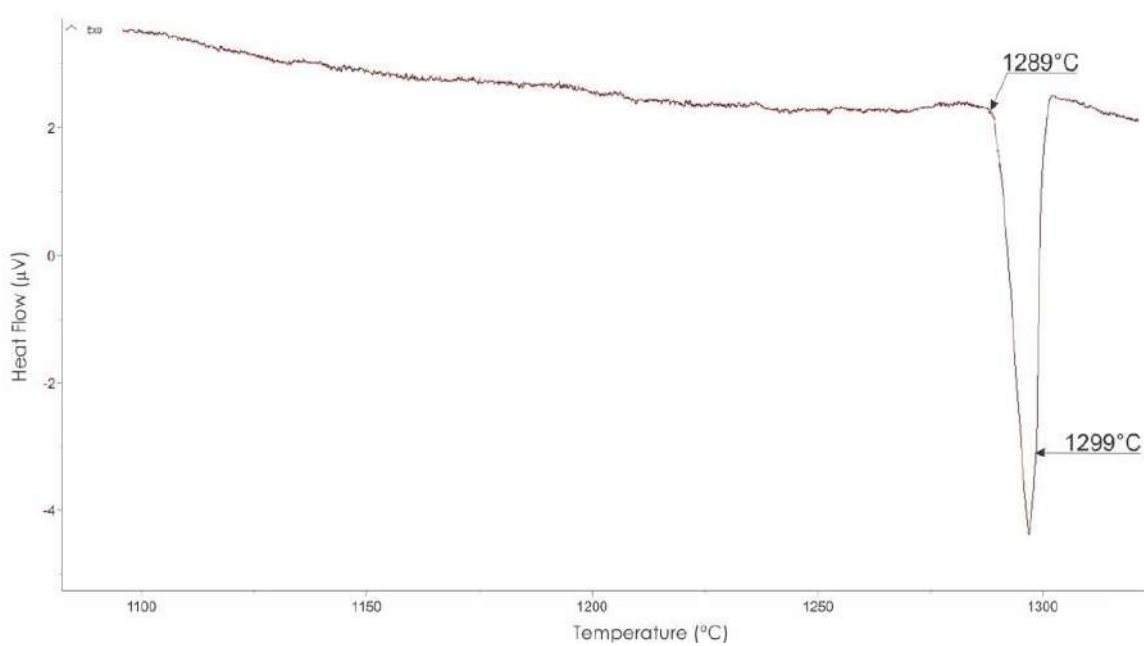
На микроструктуре сплавов с 20.5 и 23.3 ат. % Ho видно, что первичной является фаза HoFe_3 (Рисунок 32 б, в). Причем в сплаве с 20.5 ат. % Ho (Рисунок 32 б) после первичной кристаллизации фазы HoFe_3 образуется фаза $\text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ по перитектической реакции $L + \text{HoFe}_3 \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23}$ при 1293°C , а завершается кристаллизация эвтектической реакцией $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ при 1282°C . Кривая ДТА нагрева этого сплава с соответствующими реакциями показана на рисунке 33 а. Измеренная в данной работе температура эвтектики, $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$, довольно близка к полученной ранее

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

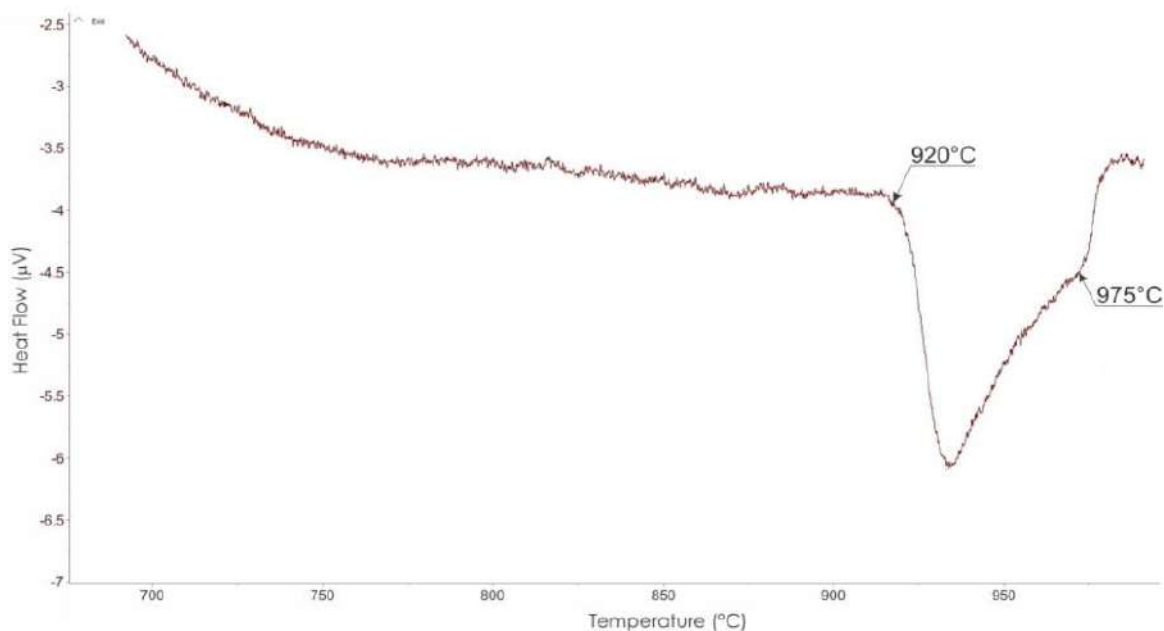
В настоящей работе установлено, что соединение HoFe_3 , в отличие от работы [42], плавится конгруэнтно. Поскольку в микроструктуре образца, содержащего 29.3 ат.% Ho (Рисунок 32 з), присутствует первичная фаза HoFe_3 и эвтектика ($\text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$), тогда как в сплаве с 31.3 ат.% Ho (Рисунок 32 д), первично кристаллизуется фаза Лавеса HoFe_2 и такая же эвтектика ($\text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$). Температура этой эвтектики $L \rightleftharpoons \text{HoFe}_3 + \text{HoFe}_2$ установлена равной 1290 ± 1 °C и получена как среднее значение данных ДТА для сплавов, содержащих 29.3, 31.3 и 32.3 ат. % Ho (рисунок 33 б). Состав эвтектики близок к 30 ат.% Ho.



a



б



в

Рисунок 33 – Кривые ДТА литых сплавов системы Ho-Fe, нагрев 5 °C / мин: а – сплав с содержанием 23.3 ат% Ho; б – с 31.3 ат% Ho; в – с 59.9 ат% Ho

Температура конгруэнтного плавления фазы Лавеса HoFe_2 , определенная в данной работе, составляет 1310 °C; она получена из данных о ликвидусе образцов вблизи 33.3 ат.% Ho. Приготовленные образцы с содержанием Ho более 33.3 ат. % имели одинаковый фазовый состав. Во всех этих образцах фаза HoFe_2 является первичной фазой, затем кристаллизуется эвтектика ($(\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$). 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.% Ho (Рисунок 33 в). Такое сильное различие возможно связано с более высокой чистотой металла Ho, используемого в настоящем исследовании, в отличие от работы [42]. На микроструктуре сплава с содержанием 59.9 ат.% Ho видны первичные дендриты фазы Лавеса HoFe_2 , окруженные эвтектической структурой ($(\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$). Состав этой эвтектики, определенный методом МРСА, составляет 65.9 ат.% Ho, что несколько выше содержания Ho, чем предложено в [42].

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

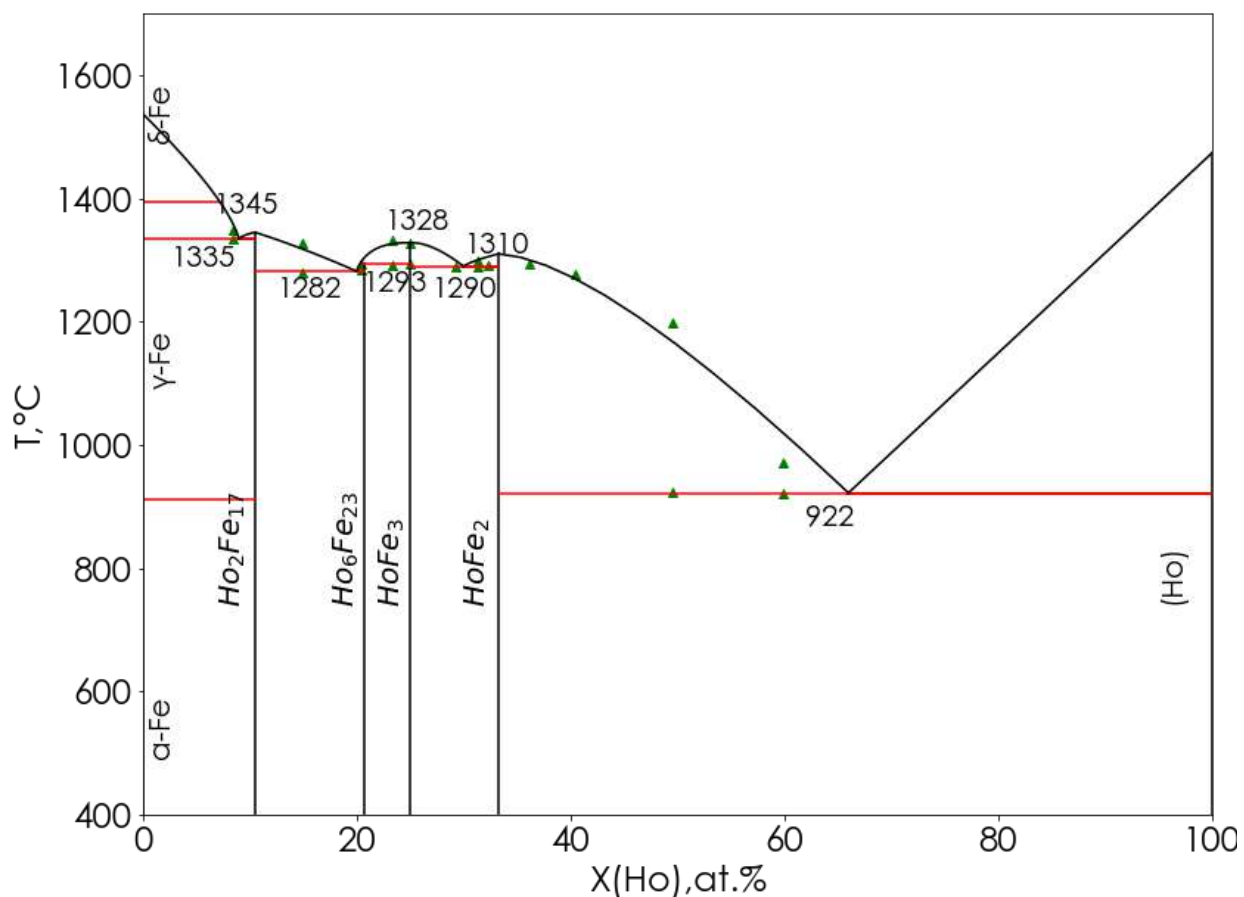


Рисунок 34– Уточненная фазовая диаграмма системы Ho-Fe; символом Δ обозначены данные ДТА

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 °С, соответственно, а соединение Ho₆Fe₂₃ образуется по перитектической реакции при 1293±1 °С;
2. полученная нами температура эвтектической реакции $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Ho}) + \text{HoFe}_2$ составляет 922 °С, что на 47 °С выше, чем предложено в [42] (875 °С);
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 $L \rightleftharpoons \text{Ho}_6\text{Fe}_{23} + \text{Ho}_2\text{Fe}_{17}$ на ~30 °С 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

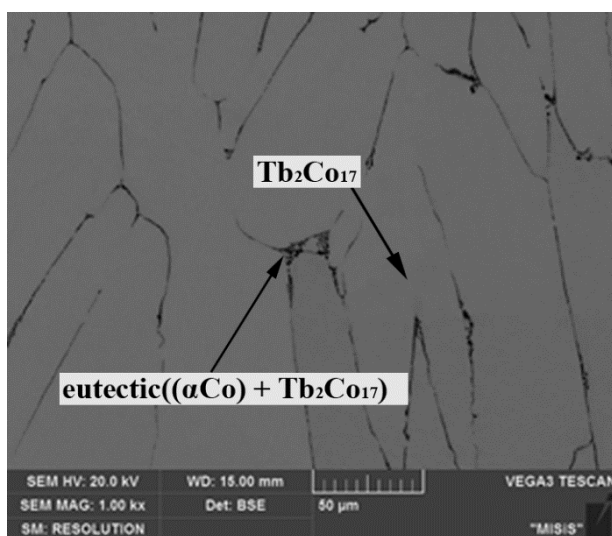
1. Впервые экспериментально исследована фазовая диаграмма бинарной системы Tb-Co. Подтверждено существование восьми интерметаллических соединений Tb_2Co_{17} , $TbCo_5$, Tb_2Co_7 , $TbCo_3$, $TbCo_2$, Tb_4Co_3 , $Tb_{12}Co_7$ и Tb_3Co . Установлено, что соединения Tb_2Co_{17} , $TbCo_3$, Tb_3Co плавятся конгруэнтно, а Tb_4Co_3 образуется в твердом состоянии при 690 °C по перитектоидной реакции $TbCo_2 + Tb_{12}Co_7 \rightleftharpoons Tb_4Co_3$. Остальные соединения образуются в результате перитектических реакций $L + Tb_2Co_{17} \rightleftharpoons TbCo_5$, $L + TbCo_3 \rightleftharpoons Tb_2Co_7$, $L + TbCo_3 \rightleftharpoons TbCo_2$ и $L + Tb_3Co \rightleftharpoons Tb_{12}Co_7$ при 1313, 1294, 1212 и 699 °C соответственно. Помимо этого в системе присутствуют четыре эвтектические реакции $L \rightleftharpoons (\alpha Co) + Tb_2Co_{17}$ при 1330 °C и 93,1 ат.% Co, $L \rightleftharpoons TbCo_5 + Tb_2Co_7$ при 1286 °C и 80,5 ат.% Co и $L \rightleftharpoons Tb_{12}Co_7 + TbCo_2$ при 694 °C и при 37,1 ат.% Co и $L \rightleftharpoons (\alpha Tb) + Tb_3Co$ при 806 °C и 22 ат.% Co.
2. В результате исследования фазовых равновесий в системе Tb-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.% Tb, определена последовательность (схема) реакций.
3. Установлено, что соединения $Tb_2(Fe,Co)_{17}$, $Tb(Fe,Co)_3$ и $Tb(Fe,Co)_2$ образуют непрерывные ряды твердых растворов. Соединения $TbCo_5$ и Tb_2Co_7 имеют самые широкие области гомогенности среди двойных фаз; 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 Sm_9Co_4 , приведенного в работе Schneider et al [77] существует соединение Sm_5Co_2 . Определено, что вместо неинвариантных четырехфазных равновесий $L_{P1} +$

$\text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$, $\text{L}_{\text{U1}} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ и $\text{L}_{\text{U3}} + (\text{Sm}) \rightleftharpoons \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$, которые показаны в работе [77], в системе протекают альтернативные реакции $\text{L}_{\text{U2}} + \text{SmCo}_5 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$, $\text{L}_{\text{U3}} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{Sm}_2(\text{Fe},\text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$ и $\text{L}_{\text{E1}} \rightleftharpoons (\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$.

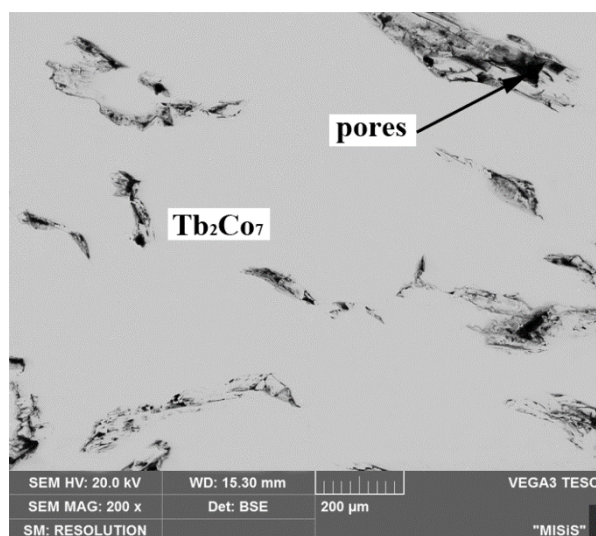
4 Термодинамические свойства бинарных интерметаллидов RE(Tb,Ho,Er) - Me(Fe,Co)

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

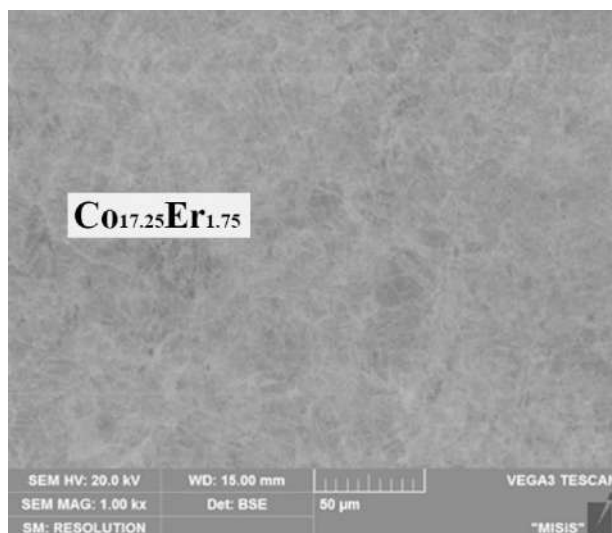
В образце $\text{Co}_{17}\text{Tb}_2$ присутствовали следы эвтектики с твердым раствором (Co). Несмотря на то, что Co_7Tb_2 образуется по перитектической реакции $\text{L} + \text{Co}_3\text{Tb} \leftrightarrow \text{Co}_7\text{Tb}_2$ в системе Co-Tb, диапазон кристаллизации для образования Co_3Tb довольно 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.



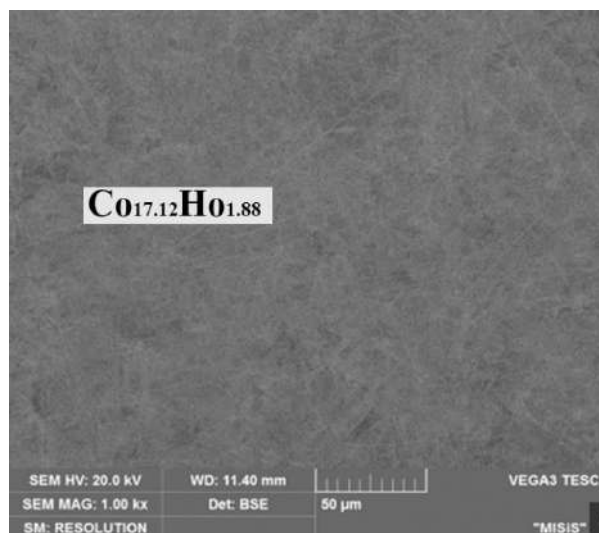
a



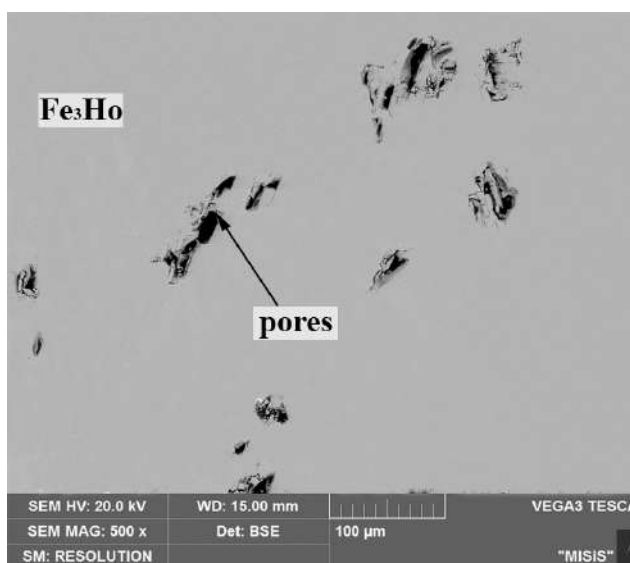
б



б



з



д

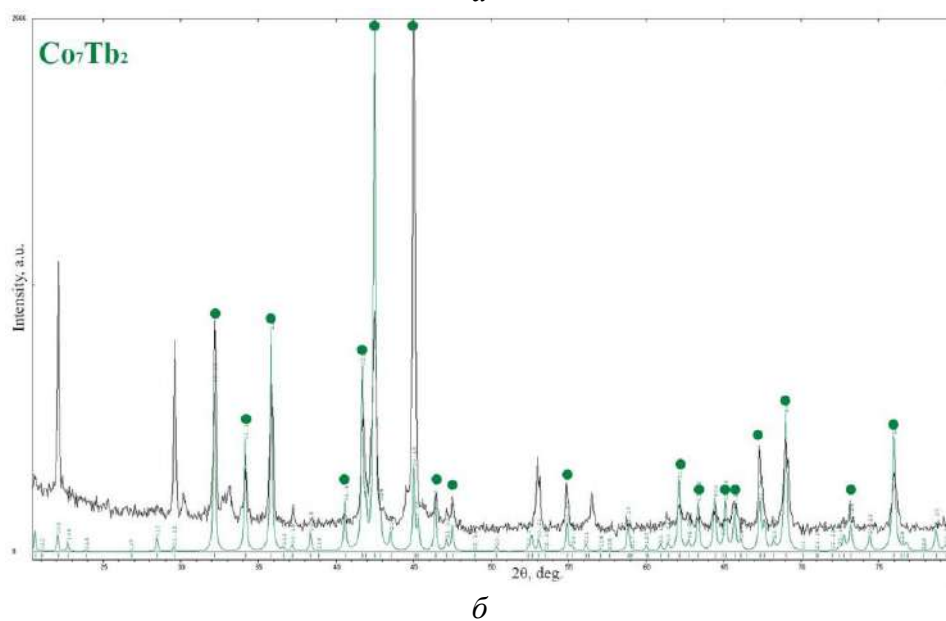
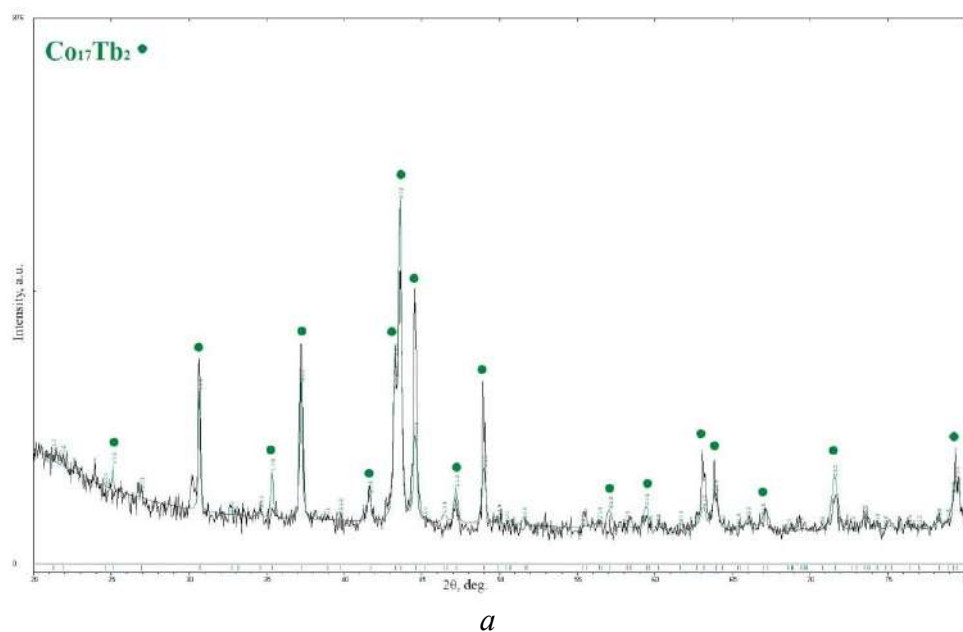
Рисунок 35 - Микроструктура исследуемых сплавов. Образцы были отожжены в течение 90 ч при температуре 1000 °С. Скорость охлаждения при закалке составляла около 25 °С/с:

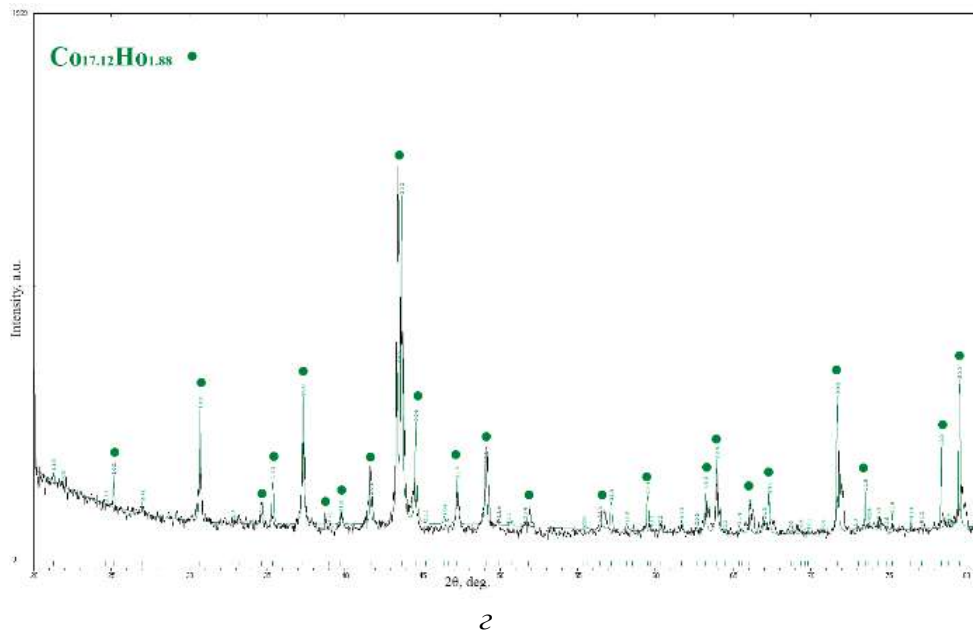
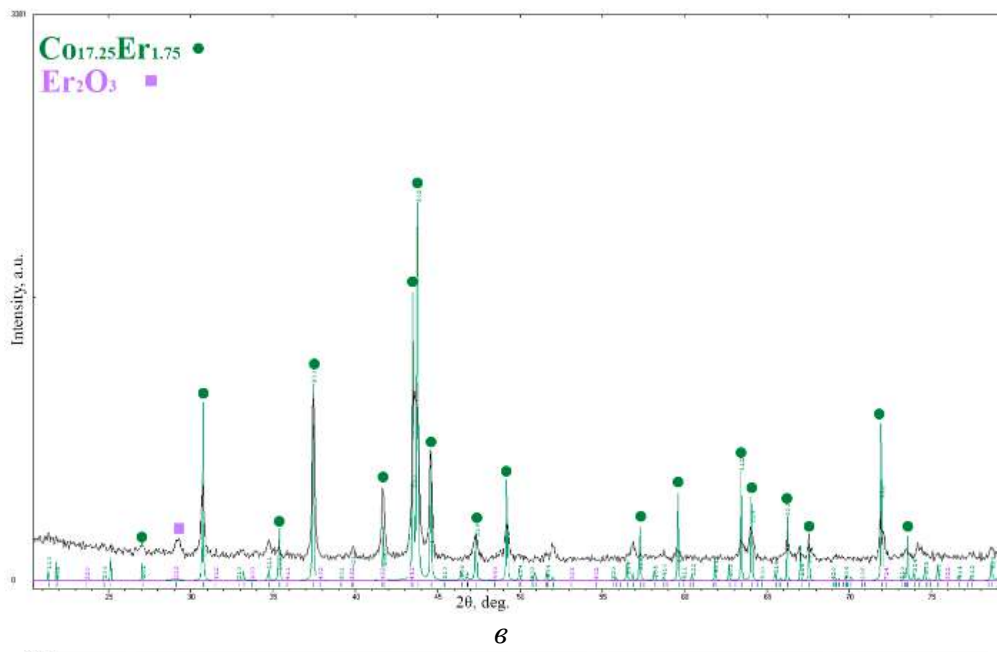
a – Co-10.5 ат.% Tb, увеличение x1000, Tb₂Co₁₇ + эвтектика ((αCo) + Tb₂Co₁₇);
б – Co-22.2 ат.% Tb, увеличение x250, Tb₂Co₇;
в – Co -9.2 ат.% Er, увеличение x1000, Er_{1.75}Co_{17.25}; *з* – Co-9.9 ат.% Ho, увеличение x1000, Ho_{1.88}Co_{17.12};
д – Fe-25 ат.% Ho, увеличение x500, Fe₃Ho

Таблица 9 – Кристаллические структуры и параметры решеток образцов

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

		$a = 8.3098, c = 8.1126$	Данная работа
Fe_3Ho	PuNi_3 , hR36-R-3m	$a = 5.1097(3), c = 24.526(1)$ $a = 5.084, c = 24.45$ $a = 5.1017, c = 24.4949$	Dwight и др. [71] O'Keefe и др. [44] Данная работа





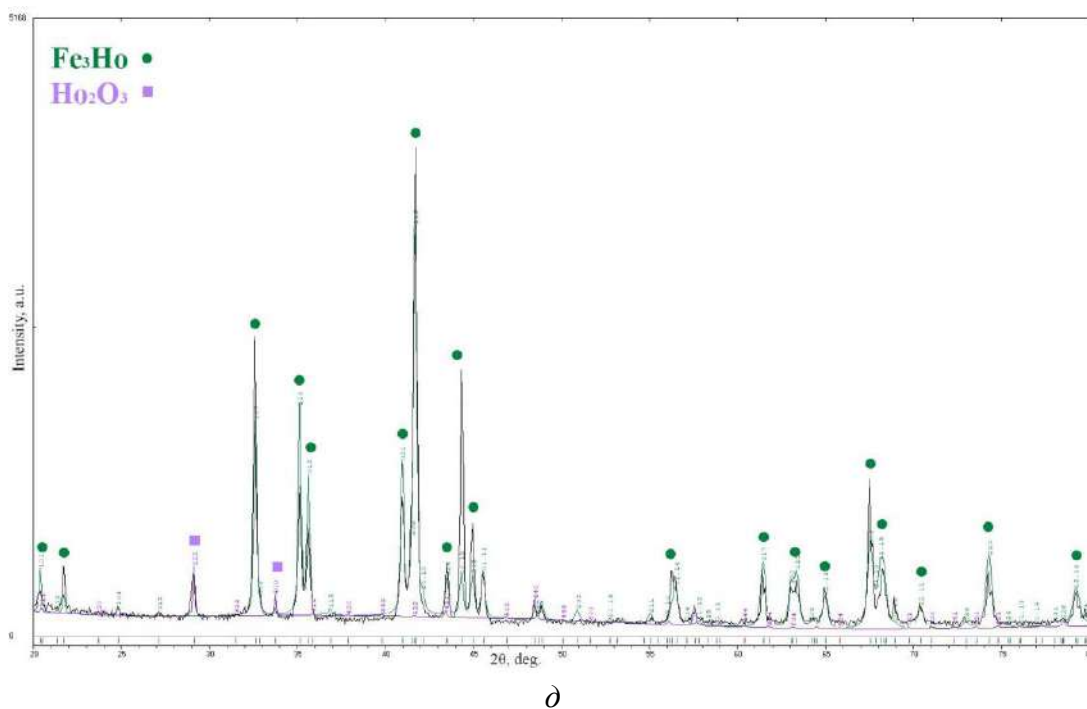


Рисунок 36 – РФА исследуемых сплавов. Образцы отожжены в течение 90 ч при 1000 °С; скорость охлаждения при закалке составляла около 25 °С /с. РФА-анализ проводился при температуре 22±5 °С и давлении $p = 101325 \pm 1350$ Па: *a* – Co-10.5 ат.% Tb Tb₂Co₁₇; *б* – Co-22.2 ат.% Tb, Tb₂Co₇; *в* – Co-9.2 ат.% Er, Er_{1.75}Co_{17.25}; *г* – Co-9.9 ат.% Ho, Ho_{1.88}Co_{17.12}; *д* – Fe-25 ат.% Ho, Fe₃Ho, NB: незначительное количество редкоземельных оксидов, образовавшихся после измельчения образцов.

Схема реакций, использованная для расчета энтальпий образования соединений Me-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 $\Delta_f H^\circ$ соединений Me-RE

Тип реакции	Тепловой эффект
$Me [s, T_r] \rightarrow Me [sol, T_s]^{1,2}$	$\Delta H(1)$
$RE [s, T_r] \rightarrow RE [sol, T_s]$	$\Delta H(2)$
$Me_x RE_y [s, T_r] \rightarrow x Me [sol, T_s] + y RE [sol, T_s]$	$\Delta H(3)$
$\Delta_f H^\circ (Me_x RE_y) = x \cdot \Delta H(1) + y \cdot \Delta H(2) - \Delta H(3)$,	
Примечания.	
¹ Me – переходный металл: Co, 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)	

Сравнение результатов измерения теплового 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

работ Colinet и др. [93] и Zasyralov и др. [94] имеют несколько более положительные значения.

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], Kek 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 T_b и H_o в литературе отсутствуют. Некоторое 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 E_f 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, Er массой m при температуре T_r в расплав с температурой $T_s = 800.0^\circ\text{C}$ (1073.15 K) при давлении $p = 101325 \pm 1350$ Па в атмосфере Ar (чистоты 99.998 %)

Образец	m (мг)	m_s (г)	T_r ($^\circ\text{C}$)	Концентрация компонента в ванне с растворителем (ат.%)	Q (Дж/моль)
Co	21.66	20	36.4	0.05	-129251
	14.47		36.4	0.08	-125372
	16.39		36.4	0.12	-129864
	21.63		37.1	0.17	-126862
	18.67		37.1	0.21	-128195
Среднее					-127909 ± 1630
Fe ^e	17.12	18.5	28.0	0.05	-86002
	16.75		28.1	0.09	-87013
	12.78		28.1	0.12	-87168
Среднее					-86727 ± 730
Tb	8.81	20	31.3	0.01	-183667
	6.43		31.3	0.01	-167649
	12.53		20	27.3	0.01
	9.74	27.3		0.02	-190120
	7.97	27.3		0.03	-169246
	11.93	26.3		0.04	-172759
	5.45	26.3		0.04	-177259
	8.64	26.3	0.05	-179729	
Среднее					-176844 ± 5300
Ho	6.77	20	27.5	0.01	-175455
	6.94		27.8	0.01	-180583
	6.91		28.3	0.02	-175521
Среднее					-177187 ± 3400
Er	8.49	19,8	32.3	0.01	-160333
	6.79		32.3	0.01	-150570
	8.29		32.3	0.02	-172955
	9.06		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	Q (кДж/моль)	
	Настоящая работа ^b	Литературные данные
Co	-127.91± 1.63	-119.2 при 1000 К [93]
		-124.5±2.9 при 1030 К [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 К [84]
		-94.842±1.345 при 976 К [98]
		-90.7±2.7 при 971 К [95]
		-79.4±1.6 при 1123 К [96]
		-93.7±2.0 при 988 К [99]
		-76.85±2.5 при 994 К [97]
Tb	-176.84±5.3	-139.8 при 989 К [100] ^d
Ho	-177.19±3.4	-134.0 при 966 К [100] ^d
Er	-166.1±8.4	-131.0±0.9 при 966 К [100]
		-106±4.2 при 1125 К [101]

Примечания.: ^a Температура калориметра 800.00±0.05°C (1073.15 К);
^b Погрешность выражена в виде двойного стандартного отклонения среднего;
^c 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])

Таблица 13 – Тепловые эффекты Q^a , регистрируемые при сбросе образцов массой m при температуре T_r в расплав с температурой $T_s = 800.0^\circ\text{C}$ (1073.15 К) при давлении $p = 101325 \pm 1350$ Па в атмосфере Ar (чистоты 99.998 %)

Фаза	Состав сплава ^d (ат.%)					m (мг)	m_s (г)	T_r (°C)	Концентрация расплава после сброса ^e (ат.%)	Q (Дж/моль)
	Co	Fe	Tb	Ho	Er					
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

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 соединений Co _{17.12} Ho _{1.88} . Co _{17.25} Er _{1.75} . Co ₇ Tb ₂ и Fe ₃ Ho										-97355±1600
Примечания.										
^a 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 Па, u(m) = 0.01 мг, u(m _s) = 0.1 мг, u(T _i) = 0.05°C, u(T _s) = 0.05°C.										
^d Погрешность в измерении состава и равна 0.1 ат.-%.										
^e Погрешность определения концентрации в растворителе и составляет 0.01 ат.-%.										

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

Фаза	Данные настоящей работы					Литературные данные	
	Состав сплава (ат.%) ^a					$\Delta_f H^{ob}$ (кДж/моль/атом)	
	Co	Fe	Tb	Ho	Er		
Tb ₂ Co ₁₇	89.5	-	10.5	-	-	-6.3 ± 2.0	-7.7±2.9 калориметрия прямой реакции [32] -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.
^a стандартная погрешность в определении состава сплава и 0.1 ат.%.
^b в качестве погрешности указана комбинированная стандартная погрешность.

Энтальпия образования Tb₂Co₁₇, 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 Ho₂Co₁₇, полученные в настоящей работе, несколько более отрицательные, чем для Tb₂Co₁₇, 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 RE₂Co₁₇ становятся более отрицательными с увеличением атомного номера РЗМ. Однако этот тренд не наблюдается для соединений RE₂Co₁₇ (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 Th₂Ni₁₇, в то время как данные Meschel и др. [32] были получены как

для образцов со структурным типом $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$, $hP38-P6_3/mmc$, так и для смеси с $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$, $hR57-R-3m$, как в случае с соединением $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$. 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 $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$.

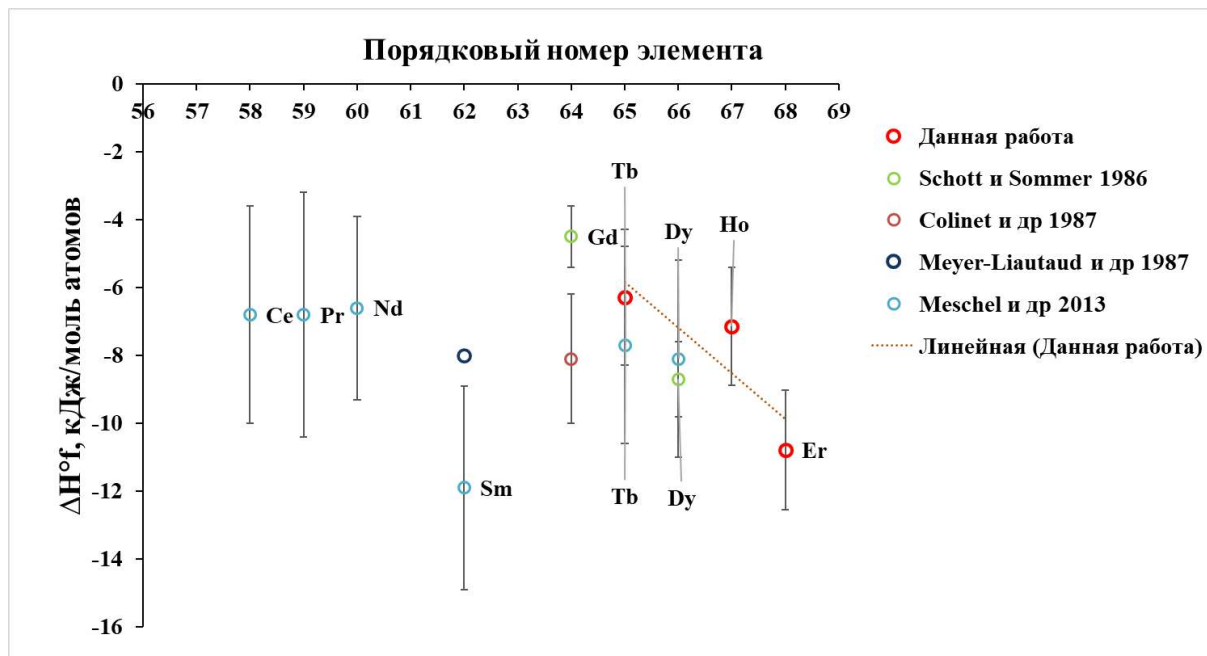


Рисунок 37 – Энтальпия образования для соединений типа $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$

Вероятно, сложность получения однофазных образцов соединений типа RE_2Co_7 из-за перитектического характера образования привела к крайне малому количеству литературных данных о термодинамических свойствах этих соединений. Определенное в настоящей работе значение $\Delta_f H^\circ(\text{Tb}_2\text{Co}_7)$ 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 $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$, 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 РЗМ, она становится все более отрицательной.

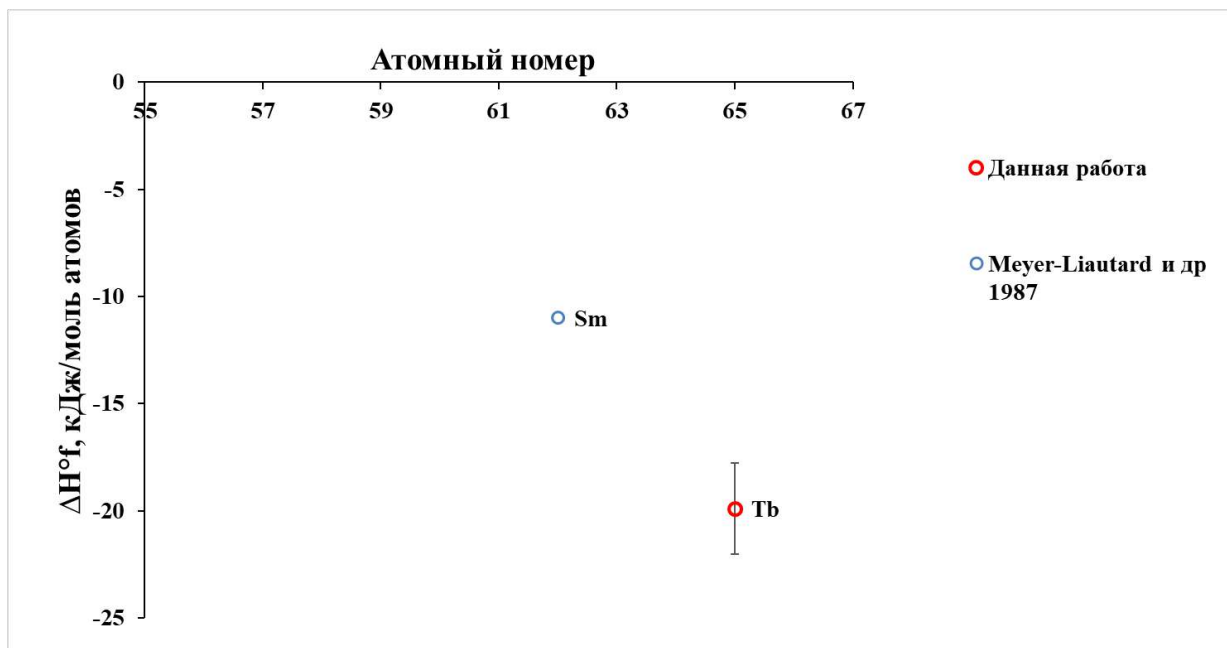


Рисунок 38– Стандартные энтальпии образования соединений Co_7RE_{12}

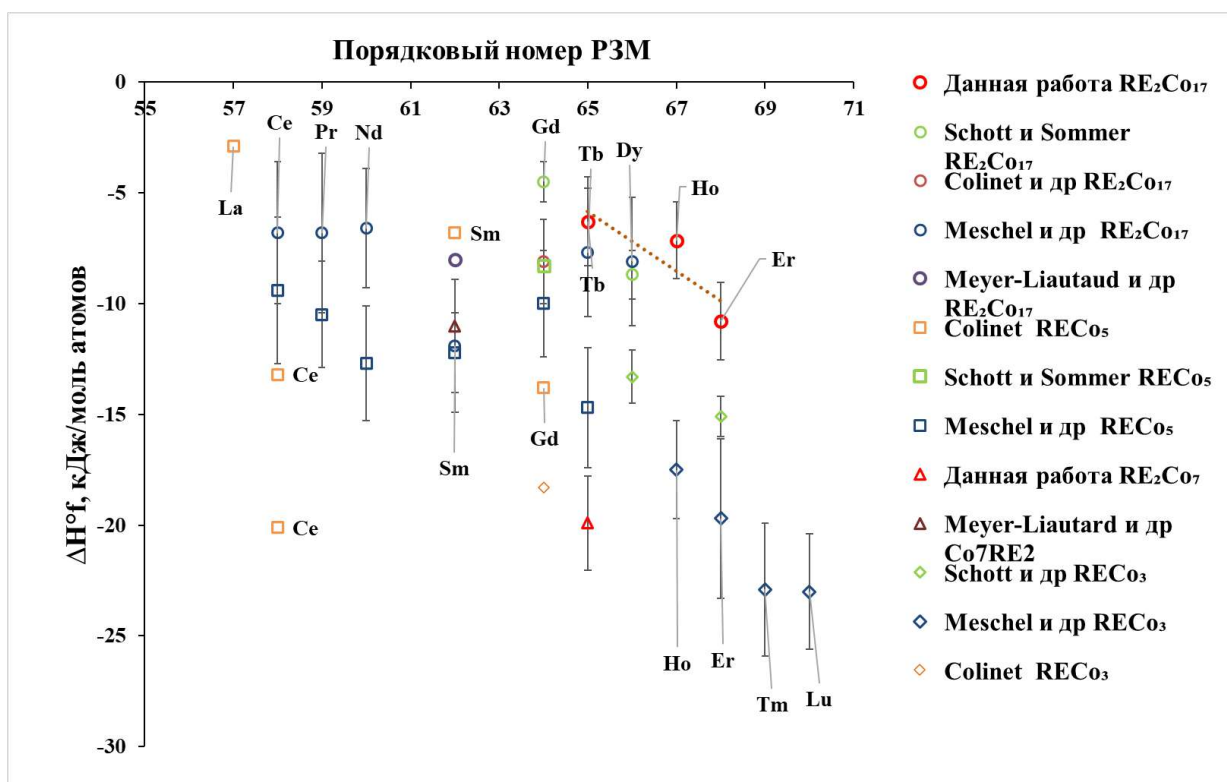


Рисунок 39 – Стандартные энтальпии образования соединений типа RE-Co: кругами обозначены данные для RE_2Co_{17} , квадратами – для $RECo_5$ из [104] и [32], треугольниками – для RE_2Co_7 ; ромбами – для $RECo_3$

К сожалению, совокупность литературных данных и результатов настоящей работы не позволяет установить зависимость между энтальпиями образования $REFe_3$ и атомным номером РЗМ (Рисунок 40). Следует отметить только, что энтальпии образования соединений $REFe_3$, в целом, более положительные, чем для $RECo_3$ (Рисунок 41).

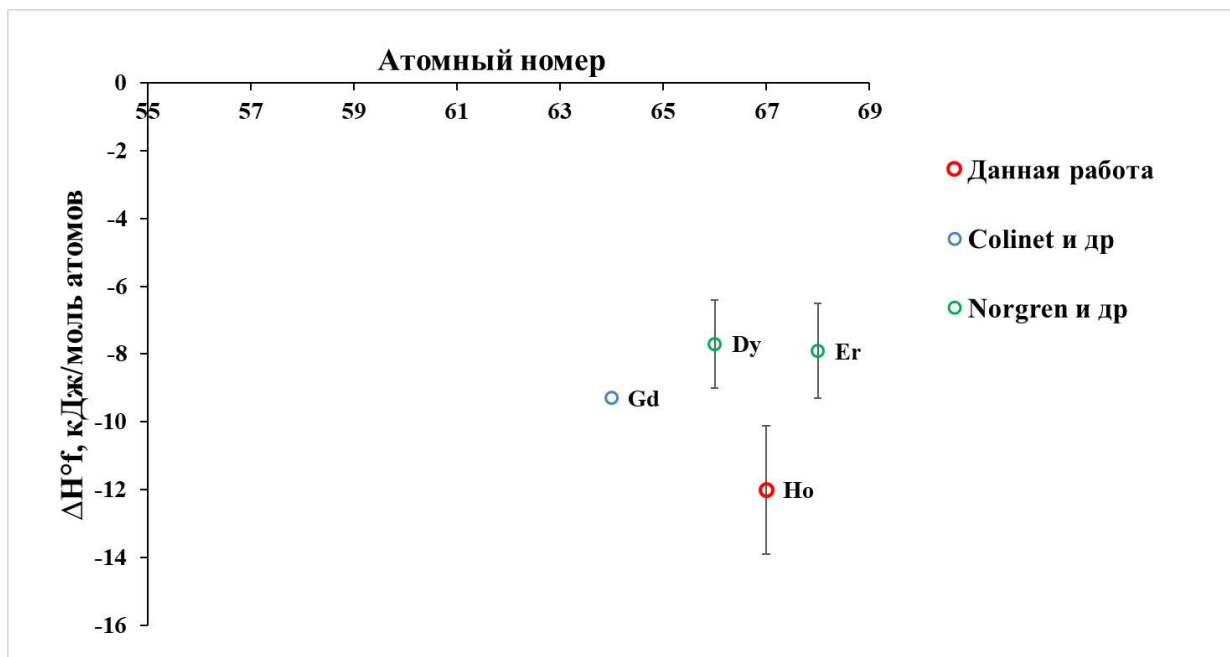


Рисунок 40 – Стандартные энтальпии образования стехиометрических фаз REFe₃

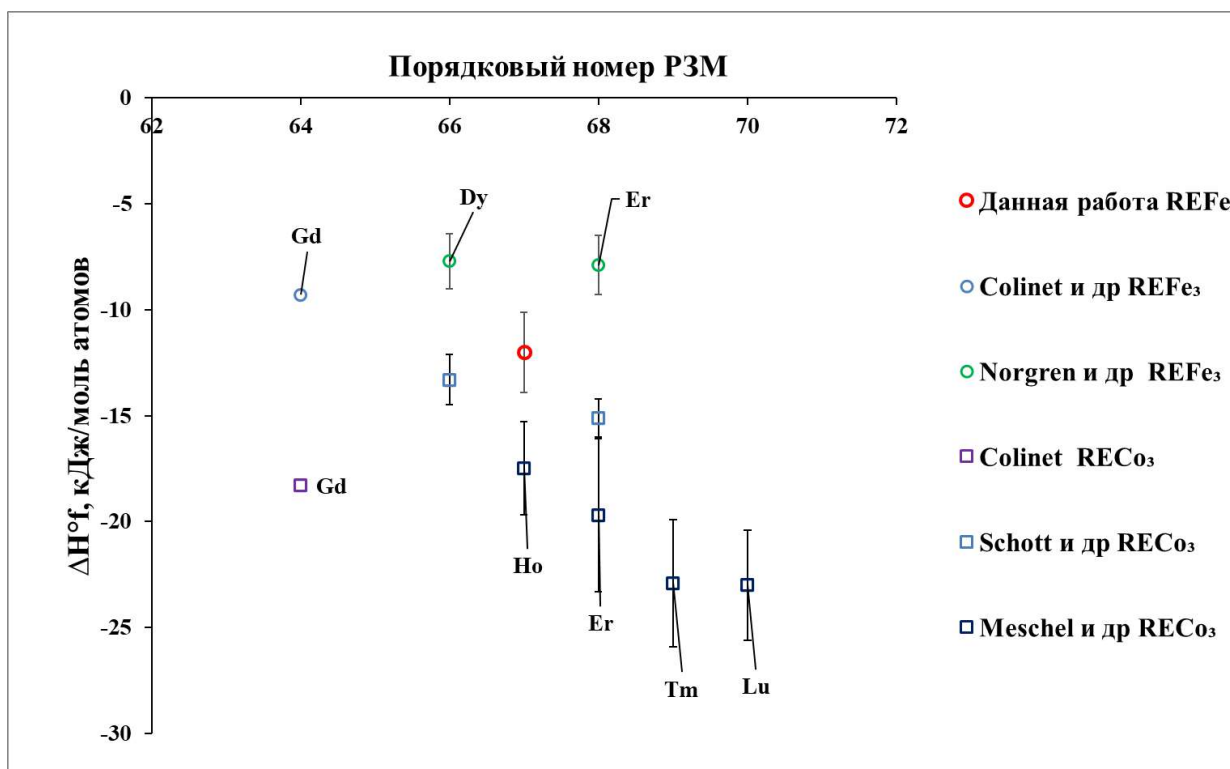


Рисунок 41 – Стандартные энтальпии образования соединений типа REMe₃ (Me - Fe.Co)

Выводы к главе 4

1. Методами калориметрии сброса и растворения получены стандартные энтальпии образования соединений, образованных переходными металлами и РЭМ (фазы типа Me_xRE_y). Для исследованных соединений рекомендованы следующие значения термодинамических функций: $\Delta_f H^\circ(\text{Tb}_2\text{Co}_{17}) = -6.3 \pm 2.0$ кДж/моль/атом.

$\Delta_f H^\circ(\text{Ho}_{1.88}\text{Co}_{17.12}) = -7.2 \pm 1.7$ кДж/моль/атом. $\Delta_f H^\circ(\text{Er}_{1.75}\text{Co}_{17.25}) = -10.8 \pm 1.8$ кДж/моль/атом. $\Delta_f H^\circ(\text{Tb}_2\text{Co}_7) = -20.7 \pm 2.1$ кДж/моль/атом. $\Delta_f H^\circ(\text{HoFe}_3) = -12.0 \pm 1.9$ 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 Tb до Er. При этом, вероятно, значения стандартных энтальпий образования соединений $\text{RE}_2\text{Co}_{17}$ (RE = Ce, Pr, Nd, Sm) должны быть более положительными, чем рекомендованные в работах Meschel и др. [32] и Meyer-Liatud и др. [83].

5 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 Tb-Co. Установлены типы и условия протекания фазовых превращений во всем диапазоне концентраций. Определен конгруэнтный характер и температуры плавления соединений TbCo₃, Tb₃Co, Tb₂Co₁₇, что указывает на возможность получения однофазных образцов кристаллизацией из жидкой фазы. Остальные соединения в системе Tb-Co образуются в результате перитектических и перитектоидных превращений, что предполагает их получение методами твердофазного синтеза.
- 3 Разработаны 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 Tb-Fe-Co. Определены изотермические сечения при 1200 и 1000 °C во всем диапазоне концентраций, а также политермические сечения диаграммы Tb-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.
- 6 В системе Sm-Fe-Co принципиально изменена схема реакций, исправлены проекции ликвидуса и солидуса, диаграмма плавкости, впервые построено изотермическое сечение при 1000 °C. 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,

Tb_2Co_7 и $HoFe_3$. По результатам экспериментов и анализа литературных данных определено достоверное значение энтальпии образования интерметаллида Tb_2Co_{17} . Установлено, что энтальпии образования для интерметаллидов $R_3M_2Co_{17}$ 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 δT_{FWHM} 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/apl/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 (Gd_{12-x}Tbx) 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 $\text{Ho}_{1-x}\text{Tb}_x\text{Co}_2$ 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](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 re-assessment 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 $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{–H}_2$, *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](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 $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ compound, *Journal of Crystal Growth* 222 (2001) 779–785. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00997-0](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 Fe–Dy 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 TbFe_2 and TbFe_3 , *Acta Crystallographica* 23 (1967) 177–179.
- [40] H. Oesterreicher, Structural studies on materials from TbFe_3 to $\text{Tb}_2\text{Fe}_{17}$ 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, Tm, 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 Fe₂ intermetallic compounds (R = G d , T b , D y , H o , E r , T m , a n d L u), 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/crystallographic/docs/sd_1538663), (n.d.). https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1538663.
- [74] R. Lemaire, J. Schweizer, J. Yakinthos, Structure Cristalline des Composés 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 Compound 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](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-xM_x pseudobinary compounds, *Journal of the Less Common Metals* 96 (1984) 183–189.
- [91] B.Y. Khan, The Crystal Structures of R₂Co₁₇ Intermetallic Compounds, (n.d.).

- [92] P. Gomofov, 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 Tb-Co и химический состав фаз по данным МРСА

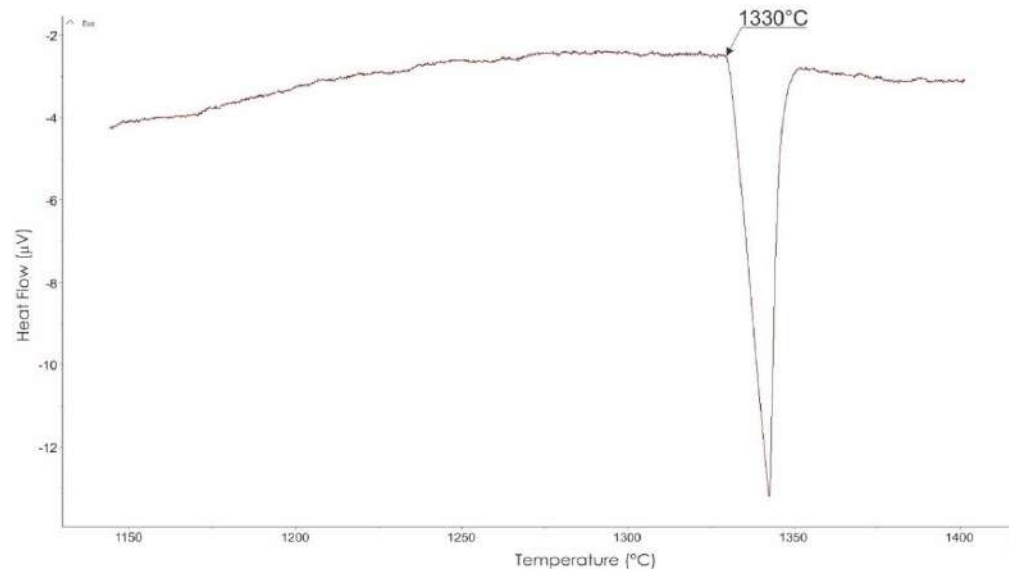
№	Состав сплава, ат.%				Путь кристаллизации / фазовый состав	Данные МРСА, ат.%		
	номинальный		измеренный			Фаза	Tb	Co
	Tb	Co	Tb	Co				
1	7	93	7.0	93.0	L → эвтектика ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	(αCo)	0.1±0.1	99.9±0.1
						Tb ₂ Co ₁₇	9.9±0.1	90.1±0.1
						эвтектика ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	7.0	93.0
							6.8	93.2
6.9	93.1							
2	10	90	9.7	90.3	L → Tb₂Co₁₇ ¹ → ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	Tb ₂ Co ₁₇	9.9±0.1	90.1±0.1
3	10.5	89.5	10.4	89.6	L → Tb₂Co₁₇ → ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	Tb ₂ Co ₁₇	11.5±0.1	88.5±0.1
						эвтектика ((αCo)+Tb ₂ Co ₁₇)	7.0	93.0
4	16	84	-	-	L → Tb₂Co₁₇ → TbCo ₅ → эвтектика (TbCo ₅ +Tb ₂ Co ₇)	-	-	-
5	17	83	17.0	83.0	L → TbCo₅ → Tb ₂ Co ₇	TbCo ₅	15.7±0.2	84.3±0.2
						Tb ₂ Co ₇	21.7±0.2	78.3±0.2
6	20	80	20.0	80.0	L → Tb₂Co₇ → TbCo ₅ → эвтектика (TbCo ₅ +Tb ₂ Co ₇)	TbCo ₅	16.3±0.1	83.7±0.1
						Tb ₂ Co ₇	22.1±0.1	77.9±0.1
7	22.2	77.8	22.7	77.3	L → Tb₂Co₇ → TbCo ₅	TbCo ₅	16.4±0.2	83.6±0.2
						Tb ₂ Co ₇	22.0±0.1	78.0±0.1
8	24	76	24.5	75.5	L → TbCo₃ → Tb ₂ Co ₇	TbCo ₃	24.6±0.1	75.4±0.1
						Tb ₂ Co ₇	22.3±0.2	77.7±0.2
9	25	75	25.0	75.0	L → TbCo₃	TbCo ₃	24.8±0.1	75.2±0.1
10	35	65	34.6	65.4	L → TbCo₃ → TbCo ₂ → эвтектика (TbCo ₂ +Tb ₁₂ Co ₇)	TbCo ₃	25.3±0.1	74.7±0.1
						TbCo ₂	33.6±0.1	66.4±0.1
						эвтектика (TbCo ₂ +Tb ₁₂ Co ₇)	63.0	37.0
11	36	64	36.0	64.0	L → TbCo₃ → TbCo ₂ → эвтектика (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
						эвтектика (TbCo ₂ +Tb ₁₂ Co ₇)	63.2	36.8
							62.4	37.6
							63.0	37.0
62.9	37.1							
12	62.5	37.5	63.1	36.9	L → Tb₁₂Co₇ → Tb ₄ Co ₃ ²	Tb ₁₂ Co ₇	63.7±0.2	36.3±0.2
						Tb ₄ Co ₃	55.7±0.2	44.3±0.2
13	70	30	69.6	30.4	L → Tb₃Co → 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 → Tb₃Co	Tb ₃ Co	75.4±0.2	24.6±0.2
15	80	20	78.9	21.1	L → (αTb) → Tb ₃ Co → эвтектика ((αTb)+Tb ₃ Co)	(αTb)	75.9±0.2	24.1±0.2
						Tb ₃ Co	100.0±0.0	0.0±0.0

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

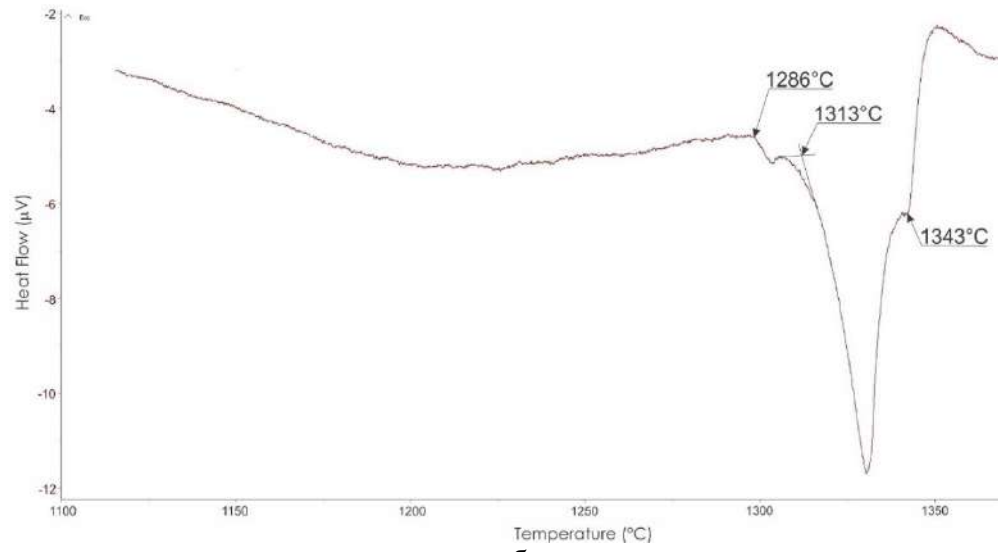
Таблица п.1.2. – Температуры фазовых превращений в системе Tb-Co

Сплав. ат.%			Температура. °С												
№	Tb	Co	Ликвидус	Инвариантная реакция											
				L \rightleftharpoons (α Co) +Tb ₂ Co ₁₇	L \rightleftharpoons Tb ₂ Co ₁₇	L+Tb ₂ Co ₁₇ \rightleftharpoons TbCo ₅	L \rightleftharpoons TbCo ₅ +Tb ₂ Co ₇	L+TbCo ₃ \rightleftharpoons Tb ₂ Co ₇	L \rightleftharpoons TbCo ₃	L+TbCo ₃ \rightleftharpoons TbCo ₂	L \rightleftharpoons TbCo ₂ +Tb ₁₂ Co ₇	L+Tb ₃ Co \rightleftharpoons Tb ₁₂ Co ₇	L \rightleftharpoons Tb ₃ Co	L \rightleftharpoons (α Tb) +Tb ₃ Co	Tb ₁₂ Co ₇ +TbCo ₂ \rightleftharpoons Tb ₄ Co ₃
1	7	93	-	1330	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2	10	90	1348	1329	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	10.5	89.5	-	-	1347	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
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	-	-	-	-	-	-	-	-	-	812	806	-
Среднее ¹				1330±1	1347	1313	1286±1	1294±1	1312	1212	694±0	699±1	812	806	690

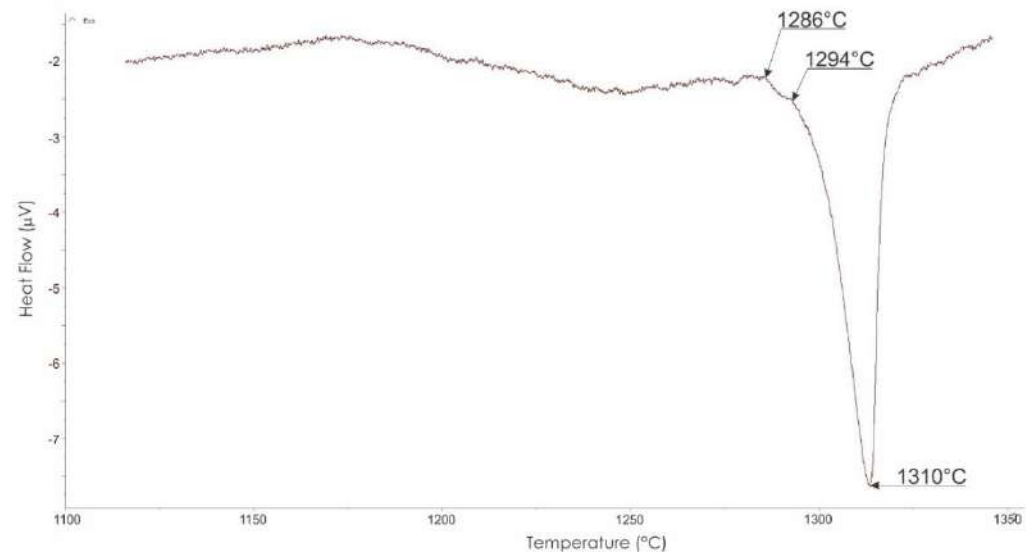
¹ Среднеквадратическое отклонение



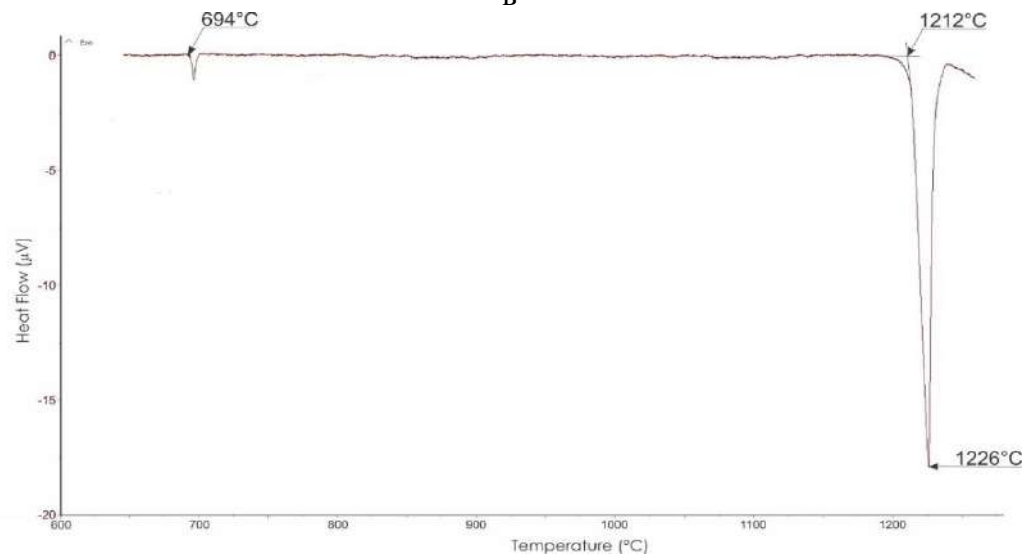
a



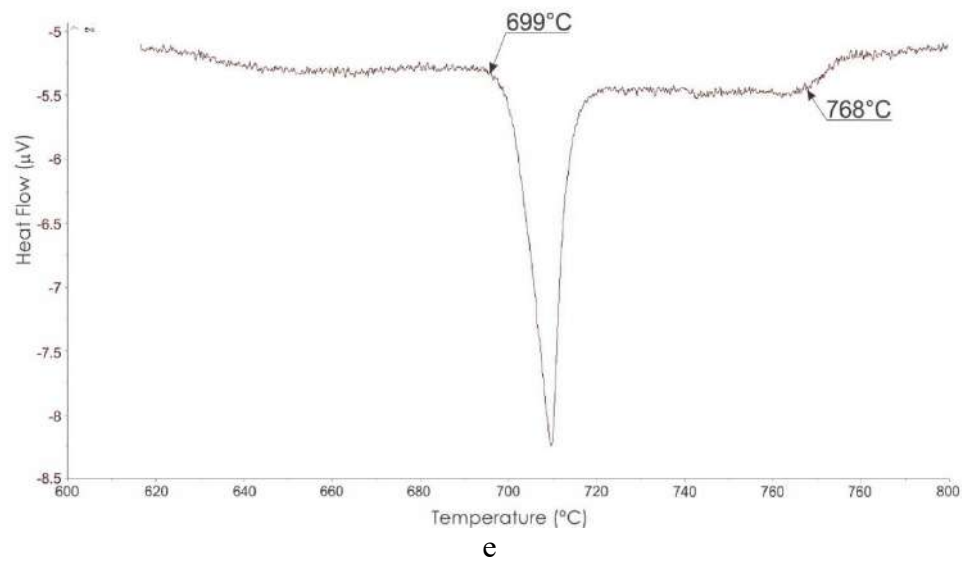
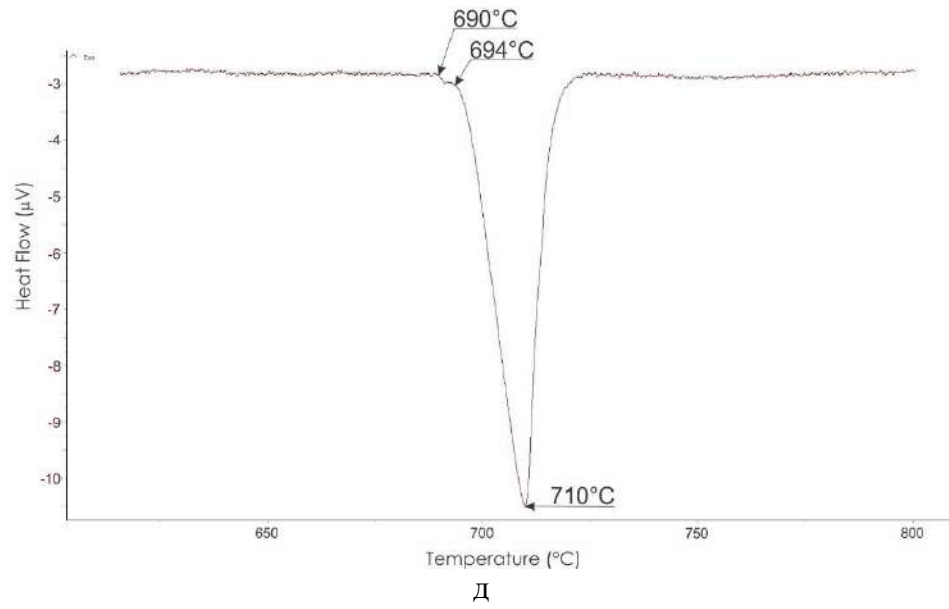
b

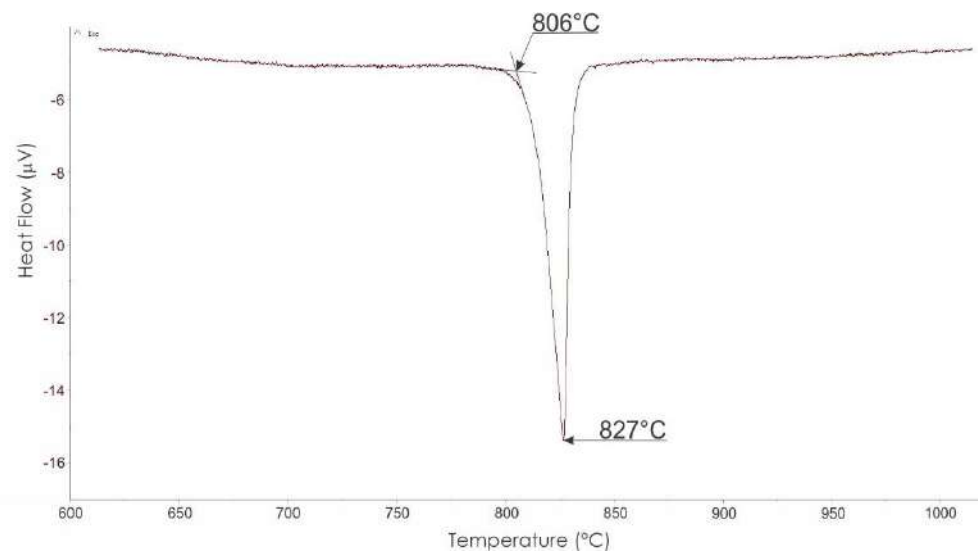


B



Γ





ж

а – Co-7% Tb; б – Co-16% Tb; в – Co-22.2% Tb; г – Co-36% Tb;

д – Co-62.5% Tb; е – Co-70% Tb; ж – Co-80% Tb

Рисунок п.1.1 – Кривые ДТА литых сплавов системы Tb-Co. 5 °С / мин

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

Сплав. ат.%				Температура. °C		Путь кристаллизации	Фазовый состав		
№	Fe	Co	Tb	Ликвидус	Солидус		солидус	при 1200 °C	при 1000 °C
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	73	7	20	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17}^1 \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$
2	10	65	25	1290	1273	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_2\text{Co}$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_2\text{Co}$
3	10	60	30	1274	1193	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_{12}\text{Co}_7$)	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$	$L + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$
4	30	50	20	-	1240	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$) \rightarrow эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$)	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$
5	35	35	30	1242	1165	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_{12}\text{Co}_7$)	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$	$L + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$
6	25	35	40	1194	734	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Tb}_3\text{Co}$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$	-	-
7	5	35	60	-	695	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Tb}_3\text{Co} \rightarrow \text{Tb}_{12}\text{Co}_7 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_{12}\text{Co}_7$)	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_{12}\text{Co}_7 + \text{Tb}_3\text{Co}$	-	-
8	10	20	70	837 \downarrow^2	754	$L \rightarrow \text{Tb}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$)	$(\alpha\text{Tb}) + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$	-	-
9	72.5	7.5	20	1279	1224	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$
10	62.5	7.5	30	1210	1152	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($(\alpha\text{Tb}) + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$)	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$	$L + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$
11	20	60	20	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$)	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
12	35	45	20	1255	1238	$L \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$)	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$
13	25	55	20	1269	1242	$L \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$) \rightarrow эвтектика ($\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$)	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$
14	15	65	20	1280	1256	$L \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7 \rightarrow$ эвтектика ($\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$)	$\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
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	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7 \rightarrow$ эвтектика ($\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$)	$\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
17	15	15	70	-	754	$L \rightarrow$ эвтектика ($(\alpha\text{Tb}) + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$)	$(\alpha\text{Tb}) + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$	-	-
18	77.5	2.5	20	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}_6\text{Fe}_{23}$
19	55	25	20	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3$
20	30	55	15	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
21	27.5	57.5	15	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
22	65	7	28	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвт. ($(\alpha\text{Tb}) + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Tb}_3\text{Co}$)	$\text{Tb}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Tb}(\text{Fe.Co})_2$	-	-
23	20	65	15	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{TbCo}_5 \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5 + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$	-
24	15	70	15	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{TbCo}_5 \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{Tb}_2\text{Co}_7$
25	10	75	15	-	-	$L \rightarrow \text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{TbCo}_5 \rightarrow \text{Tb}_2\text{Co}_7$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5$	$\text{Tb}_2(\text{Fe.Co})_{17} + \text{TbCo}_5$

26	5	80	15	-	-	$L \rightarrow \mathbf{TbCo}_5 \rightarrow \mathbf{Tb}_2\mathbf{Co}_7$	$\mathbf{Tb}_2(\mathbf{Fe.Co})_{17} + \mathbf{TbCo}_5$	$\mathbf{Tb}_2(\mathbf{Fe.Co})_{17} + \mathbf{TbCo}_5$	$\mathbf{Tb}_2(\mathbf{Fe.Co})_{17} + \mathbf{TbCo}_5$
27	73	2	25	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb}_6\mathbf{Fe}_{23} \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2$	$\mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_3 + \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2$	-	-
28	15	15	70	-	-	$L \rightarrow \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{эвтектика } ((\alpha\mathbf{Tb}) + \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 + \mathbf{Tb}_3\mathbf{Co})$	$(\alpha\mathbf{Tb}) + \mathbf{Tb}(\mathbf{Fe.Co})_2 + \mathbf{Tb}_3\mathbf{Co}$	-	-

¹ жирным шрифтом показана первичная фаза;

² ↓ – данные ДТА при охлаждении

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

№	Сплав. ат.%						Термо- обработка	Данные МРСА. ат.%			
	номинальный			измеренный				Фаза	Fe	Co	Tb
	Fe	Co	Tb	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	-	-	-	-
2	10	65	25	9.3	66.3	24.4	литой	Tb(Fe.Co) ₃	7.9±0.3	66.6±0.2	25.5±0.2
				8.5	66.7	24.8		1200 °C / 100 ч	Tb ₂ Co ₇	14.8	62.2
3	10	60	30	8.8	61.1	30.1	литой	Tb(Fe.Co) ₃	8.0±0.1	67.3±0.2	24.7±0.1
								Tb ₂ Co ₇	9.5±0.4	67.9±0.1	22.6±0.3
4	30	50	20	28.0	52.4	19.6	литой	Tb(Fe.Co) ₃	10.4	64.3	25.3
								Tb(Fe.Co) ₂	7.9	58.4	33.7
								Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	38.3±0.2	48.3±0.2	11.4±0.4
5	35	35	30	33.0	37.8	29.2	литой	Tb ₂ Co 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
								Tb(Fe.Co) ₂	27.8±0.3	38.4±0.3	33.8±0.1
6	25	35	40	23.3	36.8	39.9	литой	эвтектика (Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₁₂ Co ₇)	1.0	36.2	62.8
								Tb(Fe.Co) ₂	28.3±0.4	38.1±0.1	33.7±0.3
7	5	35	60	5.3	34.5	60.2	литой	Tb ₃ Co	1.0	23.8	75.2
								Tb(Fe.Co) ₂	20.6	44.5	33.9
								Tb ₁₂ Co ₇	1.5±0.1	34.0±0.5	64.5±0.4
8	10	20	70	9.5	20.8	69.7	литой	Tb ₃ Co	0.6	24.2	75.2
								Tb ₃ Co	2.8	21.8	75.4
								Tb(Fe.Co) ₂	52.8	13.4	33.8
								эвтектика (Tb(Fe.Co) ₂ +Tb ₃ Co)	11.0	20.9	68.1
9	72.5	7.5	20	71.2	8.6	20.2	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	82.2±0.1	6.9±0.1	10.9±0.1
								Tb(Fe.Co) ₃	64.1±0.1	11.4±0.1	24.5±0.1
				70.6	9.0	20.4	1200 °C / 100 ч	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	82.4±0.1	6.6±0.1	11.0±0.2
								Tb ₆ Fe ₂₃	70.5±0.8	8.4±0.3	21.1±0.5
								Tb(Fe.Co) ₃	63.7±0.2	11.1±0.2	25.2±0.1
				72.5	8.0	19.5	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	83.5±0.1	5.8±0.1	10.7±0.1
								Tb ₆ Fe ₂₃	72.3±0.1	7.0±0.4	20.7±0.5
10	62.5	7.5	30	62.6	7.1	30.3	литой	Tb(Fe.Co) ₃	65.6±0.1	9.8±0.1	24.6±0.1
								Tb(Fe.Co) ₃	67.9±0.2	6.6±0.1	25.5±0.2
								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		
11	20	60	20	19.5	60.3	20.2	литой	Tb ₂ Co ₇	17.2	60.4	22.4		
								Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	28.4±0.2	60.0±0.1	11.6±0.1		
				21.0	59.2	19.8	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	31.8±0.1	57.5±0.1	10.7±0.1		
12	35	45	20	33.6	46.1	20.3	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	45.1±0.2	43.6±0.2	11.6±0.1		
								Tb(Fe.Co) ₃	26.8±0.2	47.7±0.6	25.5±0.4		
							1200 °C / 100 ч	эвтектика (Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃)			32.3	47.3	20.4
				33.3	46.0	20.7		Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	45.3	43.4	11.3		
								Tb(Fe.Co) ₃	26.1	48.5	25.4		
				34.5	45.8	19.7		1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	47.8±0.1	41.3±0.1	10.9±0.1	
				Tb(Fe.Co) ₃	27.5±0.2	47.7±0.3	24.8±0.1						
13	25	55	20	22.9	56.7	20.4	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	34.8±0.5	53.7±0.7	11.5±0.1		
								Tb ₂ Co ₇	19.9±0.5	57.3±0.4	22.8±0.1		
							1200 °C / 100 ч	эвтектика (Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇ +Tb(Fe.Co) ₃)			20.5±0.6	54.2±0.8	25.3±0.3
				22.9	57.0	20.1		Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	34.8±0.2	53.9±0.1	11.3±0.3		
								Tb ₂ Co ₇	20.0±0.1	57.5±0.1	22.5±0.2		
								Tb(Fe.Co) ₃	18.7±0.2	56.3±0.2	25.0±0.1		
			24.0	55.9	20.1	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	35.7±0.6	53.0±0.2	11.3±0.4			
							Tb(Fe.Co) ₃	18.0	57.0	25.0			
14	15	65	20	13.0	66.5	20.5	литой	TbCo ₅	16.3±0.1	68.1±0.1	15.6±0.1		
								Tb ₂ Co ₇	11.1±0.7	66.3±0.8	22.6±0.1		
				13.2	67.0	19.8	1200 °C / 100 ч	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	22.5±0.2	66.4±0.5	11.1±0.7		
								Tb ₂ Co ₇	10.7±0.1	66.7±0.4	22.6±0.5		
			14.9	64.8	20.3	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	24.3±0.2	65.0±0.1	10.7±0.1			
							Tb ₂ Co ₇	12.2±0.3	65.4±0.4	22.4±0.1			
15	45	50	5	43.6	51.4	5.0	литой	(αCo.γFe)	50.0±0.1	49.7±0.1	0.3±0.1		
								Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	53.3±0.1	36.1±0.1	10.6±0.1		
								эвтектика ((αCo.γFe)+Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇)			44.0	50.8	5.2
				42.9	51.6	5.5	1200 °C / 100 ч	(αCo.γFe)	50.5	49.1	0.4		
								Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	45.5	53.9	10.6		
				45.3	50.1	4.6	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	(αCo.γFe)	52.9±0.1	47.0±0.1	0.1±0.1		
				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
16	10	70	20	9.0	70.4	20.6	литой	TbCo ₅	11.2±0.1	72.9±0.3	15.9±0.3
								Tb ₂ Co ₇	8.2	69.5	22.3
				9.2	70.5	20.3	1200 °C / 100 ч	TbCo ₅	12.9	71.3	15.8
								Tb ₂ Co ₇	8.0	69.9	22.1
				10.3	69.2	20.5	1200 °C / 100 ч + 1000 °C / 1 м	TbCo ₅	17.3	71.4	11.3
								Tb ₂ Co ₇	8.6±0.6	69.6±0.2	21.8±0.3
17	15	15	70	-	-	-	литой	эвтектика ((αTb) + 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
								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 ₂ Co ₇	16.4±0.2	60.6±0.2	23.0±0.1
22	65	7	28	64.7	7.6	27.7	литой	-	-	-	-
23	20	65	15	20.7	64.4	14.9	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	26.0±0.3	63.0±0.3	11.0±0.2
								TbCo ₅	20.4±0.1	64.9±0.2	14.7±0.1
								Tb ₂ Co ₇	15.4±0.2	62.4±0.2	22.2±0.1
24	15	70	15	15.9	70.0	14.1	литой	Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	18.0±0.2	71.1±0.2	10.9±0.2
								TbCo ₅	15.2±0.2	69.9±0.2	14.9±0.1
								Tb ₂ Co 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
								Tb ₂ Co ₇	4.7±0.1	73.4±0.2	21.9±0.1
27	73	2	25	72.7	1.5	25.8	литой	Tb(Fe.Co) ₂	65.8	1.7	32.5
								Tb(Fe.Co) ₃	73.5	1.8	24.7
				72.9	2.0	25.1	после ДТА	Tb ₆ Fe ₂₃	77.8±0.2	1.7±0.1	20.5±0.2
								Tb(Fe.Co) ₃	74.9±0.2	2.2±0.1	24.9±0.2
28	13	15	68	-	-	-	литой	Tb(Fe.Co) ₂	53.1	13.8	34.1
								эвтектика ((αTb) + Tb(Fe.Co) ₂ + Tb ₃ Co)	15.1	14.7	70.2

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

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки. Å	Примечание	Ссылка
1	2	3	4	5
(δFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.9315$	при >1394 °C	[27]
(γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.6467$	при >912 °C	[27]
(αFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.8665$	при 25 °C	[27]
(εFe)	Mg, <i>hP2-P6₃/mmc</i>	$a = 2.468, c = 3.96$	при 25 °C, >13 ГПа	[27]
(βTb)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4.02$	при >1289 °C	[27]
(αTb)	Mg, <i>hP2-P6₃/mmc</i>	$a = 3.6055, c = 5.6966$	при 25 °C	[27]
(αCo)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.5447$	при >422 °C	[27]
(εCo)	Mg, <i>hP2-P6₃/mmc</i>	$a = 2.5071, c = 4.0686$	при 25 °C	[27]
α'. Fe _{1-x} Co _x	CsCl, <i>cP2-Pm-3m</i>	$a = 2.8504$	29-75 ат.% Fe	[41]
		$a = 2.8606$	Fe-50%Co-5%Tb (№15), литой	ДР ¹
βTb ₂ Fe ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , <i>hP38-P6₃/mmc</i>	$a = 8.467, c = 8.309$	-	[38]
αTb ₂ Fe ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.49, c = 12.42$	-	[38]
Tb ₆ Fe ₂₃	Th ₆ Mn ₂₃ , <i>cF116-Fm-3m</i>	$a = 12.07$	-	[34]
TbFe ₃	PuNi ₃ , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5.11(2), c = 24.42(8)$	-	[39]
		$a = 5.135, c = 24.62$	-	[40]
		$a = 5.139, c = 24.610$	-	[34]
TbFe ₂	MgCu ₂ , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.40$	-	[39]
βTb ₂ Co ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , <i>hP38-P6₃/mmc</i>	$a = 8.348, c = 8.125$	-	[38]
αTb ₂ Co ₁₇	Zn ₁₇ Th ₂ , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.344, c = 12.19$	-	[38]
Tb ₂ (Fe.Co) ₁₇	Th ₂ Ni ₁₇ , <i>hP38-P6₃/mmc</i>	$a = 8.4208,$ $c = 8.2675$	Fe-50%Co-5%Tb (№15). литой	ДР
	Zn ₁₇ Th ₂ , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.4133,$ $c = 12.2604$	Fe-60%Co-20%Tb (№11). литой	ДР
		$a = 8.4312,$ $c = 12.2831$	Fe-55%Co-20%Tb (№13). литой	ДР
		$a = 8.4501,$ $c = 12.3221$	Fe-45%Co-20%Tb (№12). литой	ДР
		$a = 8.5128,$ $c = 12.4018$	Fe-7.5%Co-20%Tb (№9). литой	ДР

Таблица п.1. – Продолжение

1	2	3	4	5
TbCo ₅	CaCu ₅ , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 4.947, c = 3.982$	-	[68]
		$a = 4.9433, c = 3.9735$	Со-17% Tb, литой	ДР
		$a = 4.9206, c = 4.0527$	Fe-65%Со-20% Tb (№14), литой	ДР
Tb ₂ Co ₇	Gd ₂ Co ₇ , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 5.002, c = 36.21$	-	[69]
		$a = 5.0023, c = 36.2118$	Со-17% Tb, литой	ДР
		$a = 5.0266, c = 36.2468$	Fe-65%Со-20% Tb (№14), литой	ДР
		$a = 5.0379, c = 36.2615$	Fe-60%Со-20% Tb (№11), литой	ДР
TbCo ₃	PuNi ₃ , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5.0156(3), c = 24.424(1)$	-	[71]
		$a = 5.0144, c = 24.4044$	Со-25% Tb, литой	ДР
Tb(Fe.Co) ₃	PuNi ₃ , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5.0511, c = 24.4707$	Fe-55%Со-20% Tb (№13), литой	ДР
		$a = 5.0674, c = 24.4912$	Fe-45%Со-20% Tb (№12), литой	ДР
		$a = 5.1252, c = 24.5928$	Fe-7.5%Со-20% Tb (№9), литой	ДР
TbCo ₂	MgCu ₂ , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.1952$	800 °С, 3 д	[72]
Tb(Fe.Co) ₂	MgCu ₂ , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.2961$	Fe-35%Со-30% Tb (№5), литой	ДР
		$a = 7.3588$	Fe-20%Со-70% Tb (№8), литой	ДР
Tb ₄ Co ₃	Ho ₆ Co _{4.5} , <i>hP22-P6₃/m</i>	$a = 11.514, c = 4.007$	-	[74]
Tb ₁₂ Co ₇	Ho ₁₂ Co ₇ , <i>mP38-P2₁/c</i>	$a = 8.39(5), b = 11.32(5), c = 13.97(5), \beta = 138.8$	-	[75]
Tb ₃ Co	Fe ₃ C, <i>oP16-Pnma</i>	$a = 6.985, b = 9.380, c = 6.250$	-	[76]
		$a = 7.0024, b = 9.3993, c = 6.2578$	Fe-20%Со-70% Tb (№8), литой	ДР

ДР – результаты данной работы

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 МРСА

№	Сплав, % (ат.)				Путь кристаллизации	Данные МРСА, ат.%		
	номинальный		измеренный			Фаза	Sm	Co
	Sm	Co	Sm	Co				
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	6	94	6.0	94.0	L → (α Co) ¹ → Sm ₂ Co ₁₇	(α Co)	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 → (α Co) → Sm ₂ Co ₁₇ → эвтектика ((Co)+Sm ₂ Co ₁₇)	(α Co)	0.6	99.4
						Sm ₂ Co ₁₇	10.8±0.1	89.2±0.1
3	9	91	8.9	91.1	L → эвтектика ((Co) + Sm ₂ Co ₁₇)	эвтектика ((Co) + Sm ₂ Co ₁₇)	8.8	91.2
							9.0	91.0
							8.9	91.1
4	9.5	90.5	9.7	90.3	L → Sm ₂ Co ₁₇ → эвтектика	Sm ₂ Co ₁₇	10.8±0.1	89.2±0.1
						эвтектика ((Co)+Sm ₂ Co ₁₇)	9.1	90.9
5	11.5	88.5	11.4	88.6	L → Sm ₂ Co ₁₇ → 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 → Sm ₂ Co ₁₇ → 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 → Sm ₂ Co ₁₇ → 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 → SmCo ₅ → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	SmCo ₅	17.3	82.7
						Sm ₅ Co ₁₉	21.7±0.1	78.3±0.1
						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 → SmCo ₅ → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	SmCo ₅	16.6	83.4
						Sm ₅ Co ₁₉	20.8	79.2
						Sm ₂ Co ₇	22.2	77.8
						SmCo ₃	25.0	75.0
8	20.7	79.3	20.7	79.3	L → SmCo ₅ → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	SmCo ₅	17.2±0.1	82.8±0.1
						Sm ₅ Co ₁₉	21.4±0.2	78.6±0.2
						Sm ₂ Co ₇	22.7±0.1	77.3±0.1
						SmCo ₃	25.4±0.1	74.6±0.1
9	22.5	77.5	22.6	77.4	L → SmCo ₅ → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	SmCo ₅	17.1	82.9
						Sm ₂ Co ₇	22.5±0.1	77.5±0.1
						SmCo ₃	25.1±0.1	74.9±0.1
						SmCo ₂	33.4	66.6
10	25	75	24.9	75.1	L → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	Sm ₂ Co ₇	22.3±0.1	77.7±0.1
						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 → Sm ₅ Co ₁₉ → Sm ₂ Co ₇ → SmCo ₃ → SmCo ₂	Sm ₂ Co ₇	22.7±0.2	77.3±0.2
						SmCo ₃	25.5±0.2	74.5±0.2
						SmCo ₂	33.7	66.3
12	30	70	30.1	69.9	L → SmCo ₃ → SmCo ₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	SmCo ₃	25.1±0.1	74.9±0.1
						SmCo ₂	33.5±0.1	66.5±0.1
						эвтектика (SmCo ₂ +Sm ₅ Co ₂)	63.3	36.7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
13	40	60	39.9	60.1	L → SmCo₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	SmCo ₂	33.2	66.8
						эвтектика (SmCo ₂ +Sm ₅ Co ₂)	62.3	37.7
14	65	35	66.4	33.6	L → Sm₅Co₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	Sm ₅ Co ₂	71.4	28.6
						эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	62.8 62.3	37.2 37.7
15	67	33	68.1	31.9	L → Sm₅Co₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	Sm ₅ Co ₂	71.3±0.1	28.7±0.1
						эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	63.2	36.8
16	68	32	68.7	31.3	L → Sm₃Co → Sm ₅ Co ₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	Sm ₃ Co	75.0±0.1	25.0±0.1
						Sm ₅ Co ₂	71.2±0.1	28.8±0.1
						эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	63.5	36.2
17	70	30	70.8	28.2	L → Sm₃Co → Sm ₅ Co ₂ → эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	Sm ₃ Co	75.1±0.2	24.9±0.1
						Sm ₅ Co ₂	70.8	29.2
						эвтектика (SmCo ₂ + Sm ₅ Co ₂)	63.5	36.5
							63.4	36.1
18	80	20	80.3	19.7	L → эвтектика ((γSm) + Sm ₃ Co)	эвтектика ((γSm) + Sm ₃ Co)	80.3	19.7
							80.2	19.6
19	82	18	82.8	17.2	L → (Sm) → Sm ₃ Co → эвтектика ((γSm) + Sm ₃ Co)	(Sm)	100.0	0.0
						Sm ₃ Co	75.1±0.1	24.9±0.1
						эвтектика ((γSm) + Sm ₃ Co)	80.1	19.9
							80.3	19.7

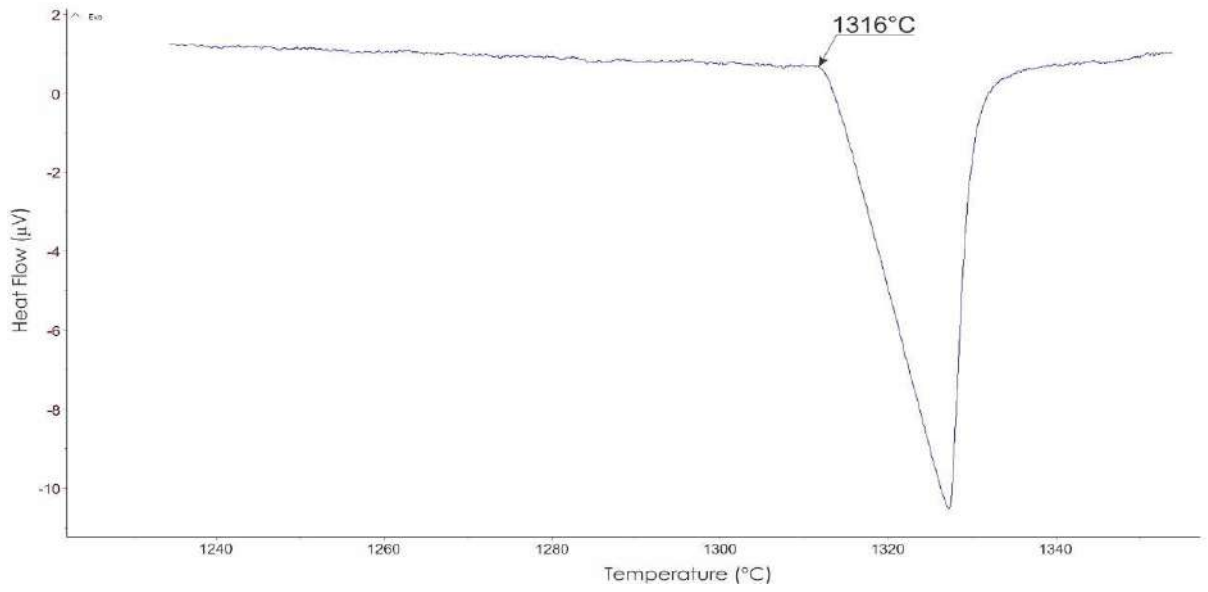
¹ жирным шрифтом показана первичная фаза

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

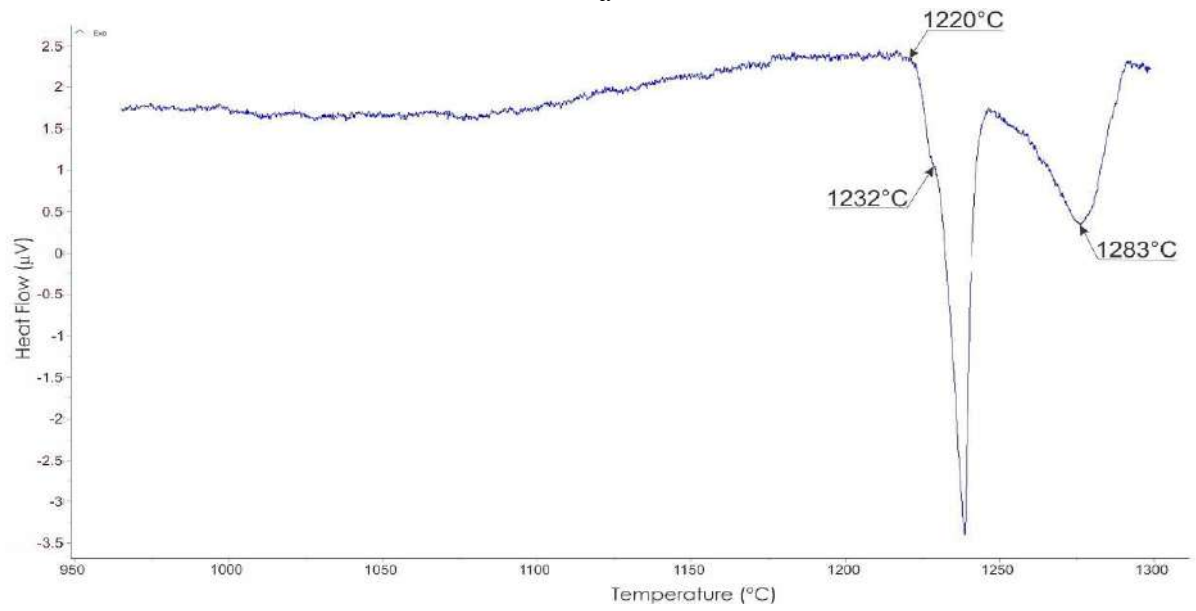
Сплав. ат.%			Температура. °C															
№	Sm	Co	Ликвидус	Нонвариантный эффект														
				L↔(αCo)+SmCo ₅	L+Sm ₂ Co ₁₇ ↔SmCo ₅	L+SmCo ₅ ↔Sm ₅ Co ₁₉	L+Sm ₅ Co ₁₉ ↔Sm ₂ Co ₇	L+Sm ₂ Co ₇ ↔SmCo ₃	L+SmCo ₃ ↔SmCo ₂	L↔SmCo ₂ +Sm ₅ Co ₂	L+Sm ₃ Co↔Sm ₅ Co ₂	L↔(γSm)+Sm ₃ Co	(γSm)↔(βSm)+Sm ₃ Co	(βSm)↔(αSm)+Sm ₃ Co	SmCo ₅ ↔Sm ₂ Co ₁₇ +Sm ₅ Co ₁₉	Другие		
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	Sm ₂ Co ₁₇ / Sm ₂ Co ₁₇ +SmCo ₅
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)+SmH ₂
20	80	20	689 ² 695	-	-	-	-	-	-	-	-	689 689	679 678	615	-	-	-	-
Среднее				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.

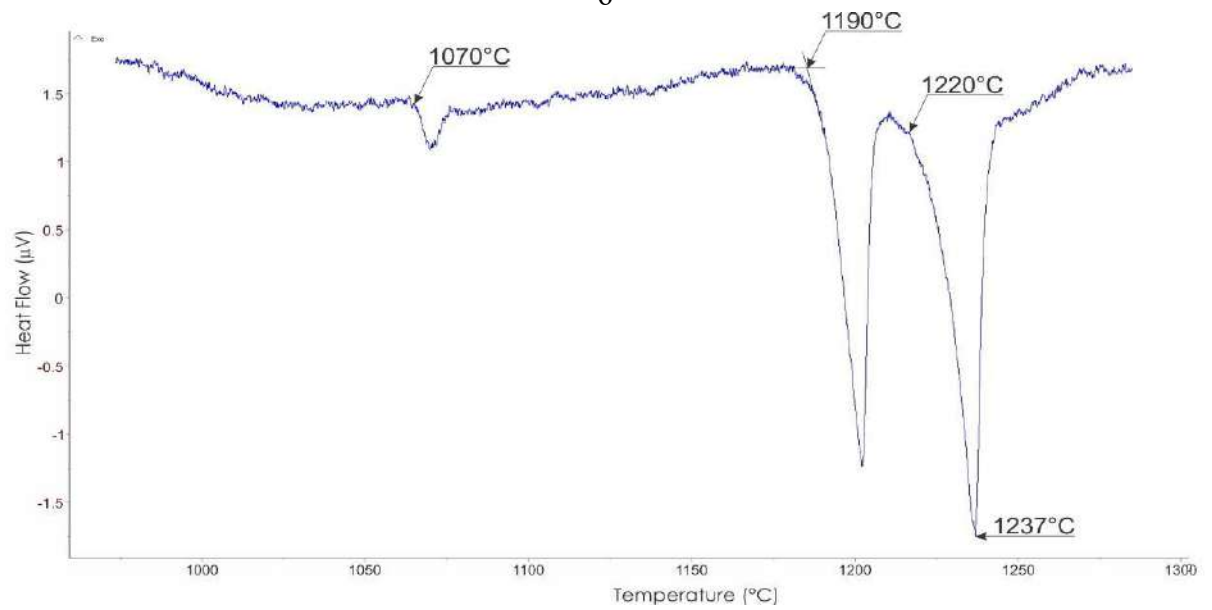
2 Курсивом приведены данные ДТА отожженных сплавов.



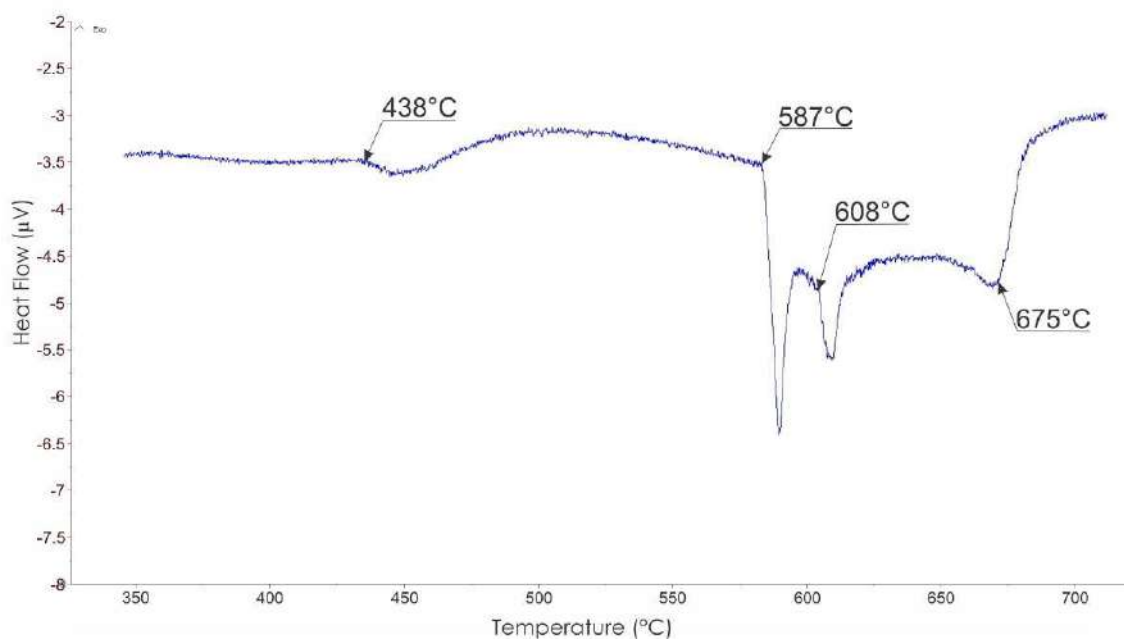
a



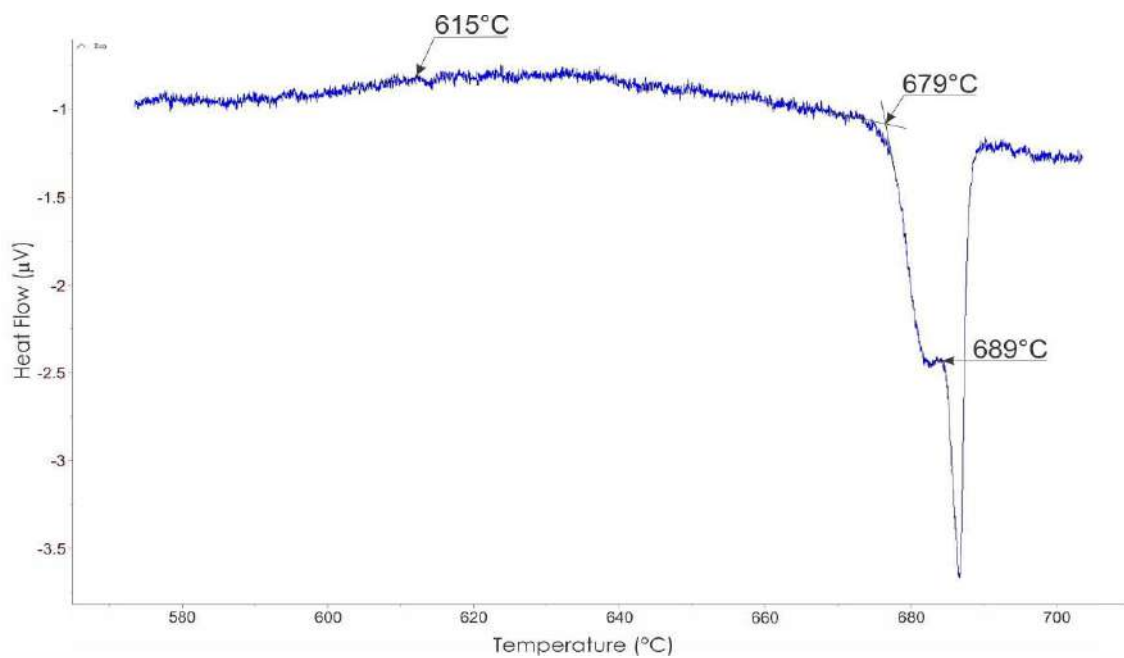
b



B



Г



Д

Рисунок п.2.1 – Кривые ДТА литых сплавов системы Co-Sm : а – Co-9%Sm, 5 $^{\circ}\text{C}$ / мин; б – Co-20.5Sm, 5 $^{\circ}\text{C}$ / мин; в – Co-25%Sm, 5 $^{\circ}\text{C}$ / мин; г– Co-70%Sm, 5 $^{\circ}\text{C}$ / мин; д– Co-80%Sm, 1 $^{\circ}\text{C}$ / мин

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

Сплав. ат. %				Температура ликвидус. °С	Путь кристаллизации	Температура солидус. °С	Фазовый состав при температуре солидус
№	Fe	Co	Sm				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	55	35	10	1301	$L \rightarrow (\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe})^I \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	$(\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$
2	38	55	7	-	$L \rightarrow (\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$	-	$(\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$
3	35	55	10	1306	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow$ эвтектика $((\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17})$	-	$(\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$
4	10	83	7	-	$L \rightarrow (\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$	-	$(\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}) + \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17}$
5	70	15	15	1295	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1054	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$
6	45	40	15	1276	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1114	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$
7	40	40	20	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1120	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$
8	40	45	15	1274	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
9	37	43	20	1240	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1122	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
10	35	45	20	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
11	25	55	20	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
12	20	65	15	1291	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	1146	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
13	20	63	17	1289	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1146	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
14	20	64.5	15.5	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5$
15	15	65	20	-	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
16	15	69.5	15.5	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7$	-	SmCo_5
17	10	74.5	15.5	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7$	-	SmCo_5
18	10	74	16	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5$
19	4.5	75.5	20	-	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	1204	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
20	5	75	20	1290 ²	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_5\text{Co}_{19} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	1205	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_5\text{Co}_{19} + \text{Sm}_2\text{Co}_7$
21	4	75.5	20.5	-	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_5\text{Co}_{19} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	$\text{SmCo}_5 + \text{Sm}_5\text{Co}_{19}$
22	5.5	77.7	16.8	1313	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5$	-	$\text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} + \text{SmCo}_5$
23	5	79	16	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7$	-	SmCo_5
24	5	78.5	16.5	-	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$	-	SmCo_5
25	5	70	25	1272	$L \rightarrow \text{SmCo}_5 \rightarrow \text{Sm}_5\text{Co}_{19} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	1194	$\text{Sm}_2\text{Co}_7 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3$
26	30	40	30	1132	$L \rightarrow \text{Sm}_2(\text{Fe}, \text{Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2)$	965	$\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$
27	27	43	30	1142	$L \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2)$	970	$\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$
28	25	45	30	1151	$L \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2)$	972	$\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$
29	20	55	25	-	$L \rightarrow \text{Sm}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$	-	$\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe}, \text{Co})_2$

1	2	3	4	5	6	7	8
30	10	60	30	1193	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_2\mathbf{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$)	-	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$
31	5	65	30	1189	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_2\mathbf{Co}_7 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$)	1036	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_3 + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$
32	35	30	35	1107	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_2(\mathbf{Fe.Co})_{17} \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	632	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
33	30	35	35	1105	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}_3\text{Co} +$ $\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	632	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
34	45	15	40	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 +$ Sm_3Co)	-	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
35	45	10	45	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow (\gamma\text{Sm})$	-	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
36	25	25	50	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_3 \rightarrow \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}_3\text{Co} +$ $\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	-	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
37	15	40	45	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$)	605	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
38	35	15	50	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow (\gamma\text{Sm})$	630	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
39	25	25	50	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 +$ Sm_3Co)	-	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
40	4.5	35	60.5	621	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow \text{Sm}_5\text{Co}_2$	598	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
41	30	5	65	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}(\mathbf{Fe.Co})_2 \rightarrow (\gamma\text{Sm})$	631	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
42	5	30	65	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_3\mathbf{Co} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$)	597	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co}$
43	2	33	65	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_5\mathbf{Co}_2 \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$)	597	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$
44	2	28	70	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_3\mathbf{Co} \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}_5\text{Co}_2 + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	596	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_5\text{Co}_2$
45	10	15	75	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_3\mathbf{Co} \rightarrow$ эвтектика ($(\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	629	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
46	15	10	75	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Sm}) \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$)	630	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
47	14	10	76	-	$L \rightarrow$ эвтектика ($\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$)	630	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
48	5	20	75	-	$L \rightarrow \mathbf{Sm}_3\mathbf{Co} \rightarrow$ эвтектика ($(\gamma\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co}$)	629	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$
49	5	15	80	649	$L \rightarrow (\gamma\text{Sm}) \rightarrow \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ($(\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ($(\text{Sm}) + \text{Sm}_3\text{Co} + \text{Sm}(\text{Fe.Co})_2$)	629	$\text{Sm}(\text{Fe.Co})_2 + \text{Sm}_3\text{Co} + (\gamma\text{Sm})$

1 Жирным шрифтом показана первичная фаза; 2 ↓ – Данные ДТА при охлаждении.

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

№	Состав сплава. ат.%						Термо- обработ ка	Данные МРСА. ат.%			
	номинальный			измеренный				Фаза	Fe	Co	Sm
	Fe	Co	Sm	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	(α Co, γ Fe)	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	(α Co, γ Fe)	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
								(α Co, γ Fe)	44.4	55.1	0.5
				33.1	57.0	9.9	1040°C, 100 ч+1000° C, 100 ч	эвтектика ((α Co, γ Fe) + Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇)	34.1	56.9	9.0
								(α Co, γ Fe)	47.8	51.6	0.6
4	10	83	7	11.2	82.2	6.6	литой	(α Co, γ Fe)	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
				65.1	18.5	16.4	1100°C, 6 ч	Sm(Fe.Co) ₂	43.8	22.8	33.4
								Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	71.4	16.7	11.9
6	45	40	15	45.3	39.2	15.5	литой	Sm(Co,Fe) ₃	50.3	24.0	25.7
								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
7	40	40	20	40.5	41.7	17.8	литой	Sm(Fe.Co) ₂	27.2±0.2	40.1±0.2	32.7±0.3
								Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	47.1	41.1	11.8
								Sm(Fe.Co) ₃	32.0	43.1	24.9
				40.3	41.6	18.1	1100°C, 6 ч	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	47.5±0.1	40.9±0.1	11.6±0.1
								Sm ₂ Co ₇	35.0±0.2	42.6±0.3	22.4±0.1
								Sm(Fe.Co) ₃	32.6±0.1	42.5±0.3	24.9±0.2
40.4	42.5	17.1	1040°C, 100 ч+1000° C, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	49.6	39.1	11.3				
				Sm(Co,Fe) 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
								Sm ₂ 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
				34.1	44.9	21.0	1040°C, 100 ч +1000°C, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
								Sm(Co,Fe) ₃	-	-	-
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
								Sm(Fe.Co) ₂	24.1	42.4	33.5
				34.7	46.6	18.7	1040°C, 100 ч +1000°C, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	45.6	43.3	11.1
Sm(Co,Fe) ₃	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	
				24.2	57.7	18.1		1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ Co ₇	19.1	58.5	22.4
									Sm(Fe.Co) ₃	18.6	56.0	25.4
				Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	32.0	56.3	11.7					
12	20	65	15	20.6	64.0	15.4	1130 °С. 6 ч	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	24.8±0.3	63.9±0.2	11.3±0.2	
				20.6	64.0	15.4		SmCo ₅	20.0±0.2	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	
				21.0	62.4	16.6		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	15.5	58.6	25.9	
								Sm(Fe.Co) ₂	11.7	55.4	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	
				18.7	66.3	15.0		1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	SmCo ₅	18.2	66.8	15.0
									Sm ₂ Co ₇	14.3	63.1	22.6
									Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	22.5	66.5	11.0
Sm ₂ Co ₇												
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	
				13.8	66.2	20.0		1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ Co ₇	12.4±0.3	65.1±0.4	22.5±0.1
									Sm(Fe.Co) ₃	12.9±0.1	62.0±0.3	25.1±0.2
									Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
									Sm ₂ Co ₇			
Sm ₂ Co ₇	-	-	-									
16	15	69.5	15.5	13.5	71.0	15.5	1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	17.3	71.8	10.9	
				13.5	71.0	15.5		SmCo ₅	11.6	72.3	16.1	
								Sm ₂ Co ₇	8.1	69.7	22.2	
17	10	74.5	15.5	9.0	75.5	15.5	1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-	
				9.0	75.5	15.5		SmCo ₅				
18	10	74	16	9.1	75.7	15.2	литой	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	10.4±0.1	78.0±0.1	11.6±0.1	
				8.9	75.9	15.2		1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	SmCo ₅	9.0±0.1	75.8±0.2	15.2±0.2
									Sm ₂ Co ₇	7.3	70.5	22.2
									Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	12.1	76.1	11.8
									SmCo ₅			
SmCo ₅	7.8	75.9	16.3									
19	4. 5	75.5	20	5.4	75.1	19.5	1190 °С. 6 ч	SmCo ₅	5.6±0.2	77.4±0.2	16.8±0.2	
				5.4	75.1	19.5		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	
				5.6	74.8	19.6		1190 °С. 4 ч	Sm ₂ Co ₇	4.5±0.1	73.0±0.2	22.5±0.2
									Sm(Fe.Co) ₃	5.3±0.1	69.3±0.1	25.4±0.0
									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	4	75.5	20.5	3.5	76.7	19.8	1040°C, 100 ч+1000° С, 100 ч	SmCo ₅	4.4	79.5	16.1	
				3.5	76.7	19.8		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	5.5	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
								SmCo ₅	5.7±0.1	78.5±0.2	15.8±0.1
				6.3	78.5	15.2	1200 °С. 5 ч	Sm ₂ (Fe.Co) ₁₇	7.7±0.1	80.7±0.1	11.6±0.1
								SmCo ₅	5.8±0.1	78.9±0.1	15.3±0.1
23	5	79	16	4.5	79.8	15.7	1040°С, 100 ч+1000° С, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-
								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
								Sm(Fe.Co) ₃	5.6±0.2	69.3±0.4	25.0±0.3
								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
								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 (Sm ₅ Co ₂ + Sm(Fe.Co) ₂)	2.3	32.2	65.5
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 (Sm ₅ Co ₂ + Sm(Fe.Co) ₂)	2.5	33.0	64.5
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
								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
								эвтектика (Sm ₅ Co ₂ + Sm(Fe.Co) ₂)	0.8	37.1	62.1
									0.6	34.8	64.6
	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
								Sm(Fe.Co) ₃	6.2±0.2	68.1±0.4	25.7±0.2
								Sm(Fe.Co) ₂	4.8±0.2	61.0±0.2	34.2±0.1
								эвтектика (Sm ₅ Co ₂ + Sm(Fe.Co) ₂)	0.6	34.3	65.1

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
								Sm(Fe,Co) ₃	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
								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
								Sm ₃ Co	1.8	24.1	74.9
37	15	40	45	14.1	37.9	48.0	литой	Sm(Fe,Co) ₂	24.2±0.1	41.2±0.1	34.6±0.1
								Sm ₅ Co ₂	0.3±0.1	28.7±0.1	71.0±0.1
				600 °С, 5 ч	37.1	47.4	Sm(Fe,Co) ₂	22.8	43.0	34.2	
							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
				600 °С, 5 ч	33.6	13.0	53.4	Sm(Fe,Co) ₂	59.7	6.1	34.2
								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	4.4±0.1	4.9±0.1
				600 °С, 5 ч	22.9	25.2	51.9	Sm(Fe,Co) ₂	40.2	25.5	34.3
								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
								Sm(Fe,Co) ₂	12.9±0.3	52.9±0.3	34.2±0.2
				570 °С, 5 ч	4.0	33.0	63.0	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+ Sm(Fe,Co) ₂)	4.9	29.4	65.7
									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 + Sm(Fe,Co) ₂)	2.4	34.7	62.9
									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 + Sm(Fe,Co) ₂)	2.3	34.3	63.4
									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 ((γSm)+Sm ₃ Co+Sm(Fe,Co) ₂)	15.2	10.4	74.4					
46	15	10	75	14.9	10.1	75.0	литой	эвтектика ((γSm)+Sm ₃ Co+Sm(Fe,Co) ₂)	14.8	10.3	74.9					
									15.0	10.0	75.0					
47	14	10	46	-	-	-	литой	(γSm)	99.9±0.1	.1±0.1	0.0±0.1					
								эвтектика ((γSm)+Sm ₃ Co+Sm(Fe,Co) ₂)	14.9	10.2	74.9					
									15.1	9.9	75.0					
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±0.0					
								эвтектика ((γSm)+Sm ₃ Co+Sm(Fe,Co) ₂)	14.0	10.3	75.7					
									15.4	10.5	74.1					
									5.2	13.2	81.6	600 °C, 5 ч	Sm(Fe,Co) ₂	5.5±0.2	60.9±0.3	33.6±0.2
													Sm ₃ Co	2.8±0.2	21.4±0.1	75.8±0.2
					(γSm)	0.1±0.1	0.3±0.1	99.6±0.1								
50	28	52	20	27.1	52.3	20.6	1040°C, 100 ч +1000°C, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	39.6	49.0	11.4					
								Sm ₂ Co ₇	23.0	54.8	22.2					
								Sm(Co,Fe) ₃	21.5	53.2	25.3					
51	26	54	20	25.2	54.5	20.3	1040°C, 100 ч +1000°C, 100 ч	Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	-	-	-					
								Sm ₂ Co ₇	-	-	-					
52	20	50	30	-	-	-	1040°C, 100 ч +1000°C, 100 ч	Sm(Co,Fe) ₃	24.9	49.8	25.3					
								Sm(Co,Fe) ₂	17.0	49.7	33.3					
53	85	8	7	85.3	7.8	6.9	1000°C, 100 ч	(αCo,γFe)	92.6	6.7	0.7					
								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					
								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					
								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					
								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					
								Sm ₂ (Co,Fe) ₁₇	23.8	65.4	10.8					
59	30	59	11	32.8	57.7	9.5	литой	(αCo,γFe)	45.2±0.4	54.2±0.4	0.6±0.1					
								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
(δ Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.9315$	при >1394 °C	[27]
(γ Fe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.6467$	при >912 °C	[27]
(α Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.8665$	при 25 °C	[27]
(ϵ Fe)	Mg, $hP2-P63/mmc$	$a = 2.468, c = 3.96$	при 25 °C, >13 ГПа	[27]
(γ Sm)	W, $cI2-Im-3m$	-	-	[27]
(β Sm)	Mg, $hP2-P63/mm$	$a = 3.6630, c = 5.844$	-	[27]
(α Sm)	Sm, $hR9-R-3m$	$a = 3.6290, c = 2.6207$	при 25 °C	[27]
(δ Sm)	α La, $hP4-P63/mm$	$a = 3.618, c = 11.66$	при 25 °C 4.0 ГПа	[27]
(α Co)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.5447$	при >422 °C	[27]
(ϵ Co)	Mg, $hP2-P63/mmc$	$a = 2.5071, c = 4.0686$	при 25 °C	[27]
α' , Fe $_{1-x}$ Co $_x$	CsCl, $cP2-Pm-3m$	$a = 2.8504$	29 - 75 ат.% Fe	[41]
β Sm $_2$ Co $_{17}$	Th $_2$ Ni $_{17}$, $hP38-P63/mmc$	$a = 8.341,$ $c = 8.153$	1150 °C, 96 ч	[62]
α Sm $_2$ Co $_{17}$	Zn $_{17}$ Th $_2$, $hR57-R-3m$	$a = 8.400, c = 12.224$	1150 °C, 96 ч	[62]
Sm $_2$ Fe $_{17}$	Zn $_{17}$ Th $_2$, $hR57-R-3m$	$a = 8.570, c = 12.440$	-	[28]
Sm $_2$ (Fe,Co) $_{17}$	Zn $_{17}$ Th $_2$, $hR57-R-3m$	$a = 8.4513(1),$ $c = 12.2930(2)$	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 $_5$	CaCu $_6$, $hP6-P6/mmm$	$a = 4.995, c = 3.965$	богатая Sm часть, литой	[51]

		$a = 4.939, c = 4.008$	богатая Со часть, литой	[51]
		$a = 4.9789(1), c = 4.0230(1)$	Fe-65% Со-15% Sm (№12), 1130 °С, 6 ч	ДР
		$a = 4.974(1), c = 4.020(1)$	Fe-65% Со-20% Sm (№15), литой	ДР
$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}$	$\text{Ce}_5\text{Co}_{19}, hR72-R-3m$	$a = 5.0314, c = 48.402$	-	[63]
	$\text{Sm}_5\text{Co}_{19}, hP48-P63/mmc$	$a = 5.0312, c = 32.265$	-	[63]
$\beta\text{Sm}_2\text{Co}_7$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7, hP36-P63/mmc$	$a = 5.061, c = 26.504(1)$	-	[53]
		$a = 5.0727(1), c = 36.5855(1)$	Fe-65% Со-15% Sm (№12), 1130 °С, 6 ч	ДР
$\alpha\text{Sm}_2\text{Co}_7$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7, hP36-P63/mmc$	$a = 5.041(5), c = 24.327(10)$	800 °С, две недели	[51]
		$a = 5.079(1), c = 24.460(3)$	Fe-65% Со-20% Sm (№15), литой	ДР
		$a = 5.116(1), c = 24.605(2)$	Fe-45% Со-20% Sm (№10), литой	ДР
		$a = 5.126(1), c = 24.639(3)$	Fe-43% Со-30% Sm (№27), литой	ДР
SmCo_3	$\text{PuNi}_3, hR36-R-3m$	$a = 5.050(4), c = 24.590(10)$	Со-25% Sm, 800 °С, две недели	[51]
SmFe_3	$\text{PuNi}_3, hR36-R-3m$	$a = 5.187, c = 24.910$	-	[28]
$\text{Sm}(\text{Fe},\text{Co})_3$	$\text{PuNi}_3, hR36-R-3m$	$a = 5.080(1), c = 24.653(5)$	Fe-65% Со-20% Sm (№15), литой	ДР
		$a = 5.111(1), c = 24.719(5)$	Fe-45% Со-20% Sm (№10), литой	ДР

		$a = 5.118(1),$ $c = 24.739(3)$	27Fe-43Co- 30Sm (№27), литой	ДР
		$a=5.159(1), c=24.835(3)$	70Fe-15Co- 15Sm (№5), литой	ДР
SmCo ₂	MgCu ₂ , cF24-Fd- 3m	$a = 7.260(3)$	-	[51]
SmFe ₂	MgCu ₂ , cF24-Fd- 3m	$a = 7.417$	-	[28]
Sm(Fe,Co) ₂	MgCu ₂ , cF24-Fd-3m	$a = 7.325(1)$	15Fe-40Co- 45Sm (№37), литой	ДР
		$a = 7.364(2)$	25Fe-25Co- 50Sm (№39), литой	ДР
Sm ₅ Co ₂	Mn ₅ C ₂ , mS28-C2/c	$a=16.282(8), b=6.392(5),$ $c = 7.061(5), \beta = 96.6(1)$	-	[64]
Sm ₃ Co	Fe ₃ C, oP16- Pnma	$a = 7.090(5), b = 9.625(8),$ $c = 6.342(6)$	75Sm-25Co, литой	[28]
ДР – данная работа				

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

№	Сплав. % (ат.)				Путь кристаллизации	Данные МРСА. ат. %		
	номинальный		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 → (γSm) → (βSm) → (αSm) → эвтектика ((αSm)+SmFe ₂)	(αSm)	0.2±0.1	99.8±0.1
						эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	25.2±0.4	74.8±0.4
2	95	5	94.5	5.5	L → (γSm) → (βSm) → (αSm) → эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	(αSm)	0.4±0.1	99.6±0.1
						эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	24.9±0.4	75.1±0.4
3	75	25	75.0	25.0	L → → эвтектика ((βSm) +SmFe ₂)	эвтектика ((αSm) +SmFe ₂)	25.4	74.5

Приложение 3. Система Ho-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 МРСА

№	Состав сплавов, ат.%				Порядок кристаллизации / фазовый состав	Данные МРСА, ат.%		
	номинальный		измеренный			Фаза	Ho	Fe
	Ho	Fe	Ho	Fe				
1	9	91	8,5	91,5	L → эвтектика ((δFe)+Ho ₂ Fe ₁₇)	(αFe)	0,1±0,1	99,9±0,1
						Ho ₂ Fe ₁₇	10,1±0,1	89,9±0,1
						эвтектика ((δFe)+Ho ₂ Fe ₁₇)	8,8±0,1	91,2±0,1
2	16	84	14,9	85,1	L → Ho₂Fe₁₇ ¹ → эвтектика(Ho ₆ Fe ₂₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	Ho ₂ Fe ₁₇	10,7±0,1	89,3±0,1
						Ho ₆ Fe ₂₃	20,5±0,1	79,5±0,1
3	22	78	20,5	79,5	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃ → эвтектика(Ho ₆ Fe ₂₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	HoFe ₃	24,3±0,1	75,7±0,1
						эвтектика (HoFe ₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	20,1±0,1	79,9±0,1
						Ho ₂ Fe ₁₇	11,2±0,2	88,8±0,2
						Ho ₆ Fe ₂₃	20,9±0,2	79,1±0,2
4	25	75	23,3	76,7	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃ → эвтектика (Ho ₆ Fe ₂₃ + Ho ₂ Fe ₁₇)	HoFe ₃	24,6±0,3	75,4±0,3
						эвтектика (HoFe ₃ +Ho ₂ Fe ₁₇)	19,5±0,1	80,5±0,1
						Ho ₂ Fe ₁₇	11,7±0,6	88,3±0,6
5	27	73	25	75	L → HoFe₃ → Ho ₆ Fe ₂₃	Ho ₆ Fe ₂₃	20,8±0,1	79,2±0,1
						HoFe ₃	24,7±0,2	75,3±0,2
6	30	70	29,3	70,7	L → HoFe₃ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₃	24,9±0,2	75,1±0,2
						HoFe ₂	32,5±0,2	67,5±0,2
7	33	67	31,3	68,7	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₂	32,5±0,1	67,5±0,1
						HoFe ₃	24,8±0,2	75,2±0,2
8	34	66	32,3	67,7	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + HoFe ₃)	HoFe ₂	32,4±0,2	67,6±0,2
						HoFe ₃	25,1±0,4	74,9±0,4
9	38	62	36,2	63,8	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ +Ho)	HoFe ₂	33,2±0,2	66,8±0,2
						эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	93,6±1,1	6,4±1,1
10	43	57	40,5	59,5	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + (Ho))	HoFe ₂	33,1±0,3	66,9±0,3
						эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	64,0	36,0
11	52	48	49,5	50,5	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + (Ho))	HoFe ₂	33,5±0,5	66,5±0,5
						эвтектика (HoFe ₂ +(Ho))	65,9±0,6	34,1±0,6
12	65	35	59,9	40,1	L → HoFe₂ → эвтектика (HoFe ₂ + (Ho))	HoFe ₂	34,2±0,3	65,8±0,3
						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 Ho-Fe

Сплав, ат.%			Температура реакций, °С								
№	Ho	Fe	Ликвидус	Инвариантные превращения							
				L \rightleftharpoons (γ Fe) +Ho ₂ Fe ₁₇	L \rightleftharpoons Ho ₂ Fe ₁₇	L \rightleftharpoons Ho ₂ Fe ₁₇ +Ho ₆ Fe ₂₃	L+HoFe ₃ \rightleftharpoons Ho ₆ Fe ₂₃	L \rightleftharpoons HoFe ₃	L \rightleftharpoons HoFe ₃ +HoFe ₂	L \rightleftharpoons HoFe ₂	L \rightleftharpoons (α Ho) +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
Среднее значение ¹				1335	1345 ³	1282 \pm 3	1293 \pm 1	1328	1290 \pm 1	1310 ³	922 \pm 1

¹ Среднеквадратическое отклонение.

² Данные из кривых охлаждения.

³ Данные, полученные на основе экстраполяции из кривых ликвидус