

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС»  
(НИТУ «МИСиС»)

*На правах рукописи*



Мардани Масума

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

Специальность 05.16.01

Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:  
кандидат технических наук,  
Хван А.В.

Научный консультант  
кандидат химических наук,  
Фартушная Ю.В.

Москва, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
1 Аналитический обзор литературы	11
1.1 Диаграммы состояния ограничивающих бинарных систем	11
1.1.1 Системы РЗМ-Fe (РЗМ = La, Ce)	11
1.1.1.1 Система La-Fe	11
1.1.1.2 Система Ce-Fe	13
1.1.2 Система Fe-C	15
1.1.3 Системы РЗМ-C (РЗМ = La, Ce)	17
1.1.3.1 Система La-C	17
1.1.3.2 Система Ce-C	19
1.1.4 Системы Fe-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni)	21
1.1.4.1 Система Fe-Mn	21
1.1.4.2 Система Fe-Co	23
1.1.4.3 Система Fe-Ni	25
1.1.5 Системы РЗМ-ПМ (РЗМ = La, Ce, ПМ = Mn, Co, Ni)	27
1.1.5.1 Система La-Co	27
1.1.5.2 Система La-Ni	29
1.1.5.3 Система Ce-Mn	31
1.1.5.4 Система Ce-Co	34
1.1.5.4 Система Ce-Ni	37
1.2 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем	40
1.2.1 Система La-Fe-Co	40
1.2.2 Система La-Fe-Ni	41
1.2.3 Система Ce-Fe-Mn	41
1.2.4 Система Ce-Fe-Co	47
1.2.5 Система Ce-Fe-Ni	47
1.2.6 Система La-Fe-C	48
1.2.7 Система Ce-Fe-C	49
2. Методы исследования	57
2.1 Приготовление сплавов	57
2.2 Термообработка сплавов	57
2.3 Микроструктурный анализ (МСА)	58
2.4 Рентгеновский фазовый анализ (РФА)	58

2.5 Дифференциальный термический анализ (ДТА)	59
2.6 Калориметрические исследования	59
3 Экспериментальное исследование фазовых равновесий	61
3.1 Двухкомпонентные системы	61
3.1.1 Система La-Fe	61
3.1.2 Система La-Co	70
3.1.2 Система La-Ni	74
3.1.2 Система Ce-Ni	77
3.2 Трехкомпонентные системы	82
3.2.1 Система La-Fe-C	82
3.2.1.1 Тройное соединение	83
3.2.1.2 Поверхность ликвидус	83
3.2.1.3 Поверхность солидус и инвариантные равновесия	95
3.2.2 Система Ce-Fe-C	98
3.2.2.1 Тройное соединение	99
3.2.2.2 Изотермическое сечение при 1100 °C	106
3.2.3 Система La-Fe-Co	108
3.2.3.1 Тройное соединение $(Co,Fe)_{17}Ce_2$	108
3.2.3.2 Твердые фазы ограничивающих двойных систем	110
3.2.3.3 Поверхность ликвидус	125
3.2.3.4 Поверхность солидус	128
3.2.3.5 Инвариантные равновесия	130
3.2.3.6 Изотермическое сечение при 500 °C и 600 °C	132
3.2.4 Система La-Fe-Ni	139
3.2.4.2 Твердые фазы ограничивающих двойных систем	141
3.2.4.3 Поверхность ликвидус	149
3.2.4.4 Поверхность солидус	151
3.2.4.5 Инвариантные равновесия	153
3.2.4.5 Изотермическое сечение при 500 °C	155
3.2.5 Система Ce-Co-Fe	159
3.2.5.1 Твердые фазы ограничивающих двойных систем	161
3.2.2.2 Поверхность ликвидус	175
3.2.2.3 Поверхность солидус	177
3.2.2.4 Инвариантные равновесия	178
3.2.2.5 Изотермическое сечение при 900 °C	179

3.2.6 Система Ce-Fe-Ni	186
3.2.6.1 Твердые фазы ограничивающих двойных систем	187
3.2.6.2 Поверхность ликвидус	198
3.2.6.3 Поверхность солидус и инвариантные равновесия	208
3.2.6.4 Изотермические сечения при 950 и 750 °С	211
3.2.6.4.1 Изотермическое сечение при 950 °С	215
3.2.6.4.2 Изотермическое сечение при 750 °С	221
3.3 Экспериментальное исследование термодинамических свойств	223
3.3.1 Соединения Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> и Fe <sub>2</sub> Ce	226
3.3.2 Тройное соединение Fe <sub>13.1-11.0</sub> Mn <sub>3.9-6.0</sub> Ce <sub>2</sub> (τ <sub>1</sub> -фаза)	229
ВЫВОДЫ	234
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	236

## ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

РЗМ, R	редкоземельный металл;
τ	тройные соединения;
ДТА	дифференциальный термический анализ;
МСА	микроструктурный анализ;
РФА	рентгенофазовый анализ;
МРСА	микрорентгеноспектральный анализ;
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия;
ОМ	оптическая микроскопия.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения на основе редкоземельных (РЗМ, R) и переходных (ПМ, M) металлов получили широкое распространение в последние годы и представляют интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Они показывают особые магнитные свойства для производства постоянных магнитов [1, 2] и находят широкое практическое применение в ряде важнейших отраслей современной промышленности: твердотельной электронике, приборостроении, авиационной и космической технике, атомной энергетике и других.

Соединения  $RM_2$  на основе РЗМ с переходными металлами ( $M = Fe, Co, Ni$ ), кристаллизующиеся со структурой  $MgCu_2$ , так называемые фазы Лавеса, образуют материалы с весьма интересными магнитными свойствами, возникающими в результате взаимодействия между локализованными 4f-электронами и странствующими 3d-электронами [3-7]. При этом, особое внимание привлекли соединениям с легкими РЗМ не только благодаря своим выдающимся магнитно-мягким свойствам, включая высокую температуру Кюри [6-10], высокую намагниченность насыщения [11-13], высокую проницаемость и низкую коэрцитивную силу, но также благодаря их различным применениям в электромагнитном микроволновом поглощении, магнитных холодильных системах, магнитных записывающих устройствах, магнитно-резонансной томографии и датчиках [3].

Новыми перспективными магнитными материалами являются постоянные магниты на основе редкоземельных металлов типа  $RCO_5$ ,  $R_2Co_7$ ,  $R_2Co_{17}$ , которые имеют очень большую магнитную кристаллографическую анизотропию и характеризуются рекордными значениями коэрцитивной силы  $H_c$ ,  $(2-20) \times 10^6$  А/м [1, 14-18]. Соединения на основе  $SmCo_5$  сейчас занимают ведущее место среди материалов, из которых изготавливаются весьма сильные и компактные магниты для различных устройств в электротехнике, радиотехнике, автоматике и других отраслях техники.

Соединения  $R_2Fe_{17-x}M_x$  также представляют интересную область исследований для производства новых высокоэнергетических материалов для постоянных магнитов [1, 9-13]. При этом, бинарные соединения  $R_2Fe_{17}$  демонстрируют высокие значения намагниченности, но имеют легкую плоскую магнитную анизотропию и низкие температуры Кюри. Температуру Кюри, однако, можно повысить путем незначительного частичного замещения железа марганцем, кобальтом, никелем и другими элементами, а также путем введения атомов водорода, азота или углерода [9,10]. Сплавы РЗМ с переходными металлами также хорошо зарекомендовали себя как сплавы для хранения

водорода благодаря их превосходным характеристикам. Они широко используются в качестве материалов для хранения водорода в двигателях и автомобилях благодаря их высокой способности поглощать водород [19, 20].

Добавка лантана и церия в сталь повышает такие свойства, как прочность, пластичность и коррозионную стойкость [21, 22]. Редкоземельные металлы, такие как лантан, церий и неодим, уменьшают пористость стали, удаляют серу и другие легкие неметаллические элементы в стали, улучшают качество поверхности и очищают зерно.

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

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

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

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

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

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

**Методы исследования** – дифференциальный термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), микроструктурный анализ (оптическая (ОМ) и сканирующая электронная (СЭМ) микроскопия), микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) и калориметрия.

#### **Научная новизна**

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

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

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

4. Установлено наличие замкнутого разрыва смешиваемости в жидкой фазе в тройной системе La-Fe-C. Показано, что тройное соединение  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ) образуется по перитектической реакции  $L + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$  при температуре 1250 °C и принимает участие в равновесии с большинством фаз ограничивающих бинарных систем;

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

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

7. Установлено, что изостехиометрические соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  (структура типа  $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$ , *hR57-R-3m*) и  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$  (структура типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , *hP38-P6<sub>3</sub>/mmc*) образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  при температуре солидус и при 900 °С;

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

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

### **Практическая значимость работы**

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

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

### **Положения выносимые на защиту:**

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

- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы La-Fe-Ni при кристаллизации и при температуре 500 °С во всей области концентраций;
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы Ce-Fe-Co при кристаллизации и при температуре 900 °С во всей области концентраций;
- Экспериментальное построение диаграммы состояния системы Ce-Fe-Ni при кристаллизации и при температурах 950 и 750 °С во всей области концентраций.
- Экспериментальное определение термодинамических свойств фаз Fe<sub>2</sub>Ce и Fe<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub>, а также фазы Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Ce<sub>2</sub> разного химического состава;

#### **Апробация работы:**

Основные результаты работы были представлены и обсуждены на следующих научных конференциях:

XLVI Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Франция, 2017;

XLVII Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Мексика, 2018;

XLVIII Международная конференция по термодинамике CALPHAD, Сингапур, 2019.

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

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

#### **Структура и объем диссертации**

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

#### **Достоверность научных результатов**

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

## 1 Аналитический обзор литературы

### 1.1 Диаграммы состояния ограничивающих бинарных систем

#### 1.1.1 Системы PЗМ-Fe (PЗМ = La, Ce)

##### 1.1.1.1 Система La-Fe

Информация о экспериментальном исследовании диаграммы состояния системы La-Fe весьма ограничена и приведена в основном только в справочниках и обзорах [23-30]. В работе [30] автор исследовал систему в области богатой La и показал, что в системе при 91,5 ат. % La и  $780 \pm 5$  °C образуется эвтектика  $L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + (\alpha\text{Fe})$ . В работах [23, 25, 26] предложена оценочная фазовая диаграмма системы Fe-La с необычной пологостью кривой ликвидус в богатой Fe области (рис. 1.1). Необычная пологость кривой ликвидус позже подтверждена в работе [31]. Аномальную форму кривой ликвидус наблюдали в области от 8 до 19 % (ат.) La и обсуждали в ряде работ [23, 25-28] с точки зрения возможного существования стабильного или метастабильного разрыва смешиваемости в жидкой фазе. В обзоре [26] эта аномальная форма кривой ликвидус считается маловероятной. Автор [25] также скептически относится к существованию разрыва смешиваемости в жидкой фазе. В работе [32] предположили, что аномальный вид кривой ликвидус является «реальным» и не связан с образованием двух несмешивающихся жидкостей. Хотя, авторы [33] и [34] напротив поддерживают существование разрыва смешиваемости в жидкой фазе, предполагая некоторое сходство с системами La-Mn и Ce-Mn. В обзоре [28] также предположили, что необычная пологость кривой ликвидус в богатой Fe области, вероятно, связана с куполом расслоения в жидкой фазе.

Савицкий и др. [35] предложили два соединения  $\text{LaFe}_5$  и  $\text{La}_2\text{Fe}$ , которые предположительно образуются по перитектическим реакциям при 1350 и 1100 °C, соответственно. Однако, позже существование этих соединений было опровергнуто в следующей работе этих же авторов [36]. Ввиду этой неопределенности, очевидно, что данная система нуждается в более тщательном экспериментальном исследовании, которое и было проведено в данной работе.

Две критические термодинамические оценки системы Fe-La проведены в работе [37], как часть оптимизации системы Fe-La-O, и в работе [38], как часть оценки выбранных бинарных систем редкоземельных элементов. Однако, термодинамические оценки системы Fe-La, проведенные в этих работах [37, 38], основаны на практически отсутствующих экспериментальных данных, поэтому их нельзя считать корректными. В

работе [38] также предсказан метастабильный купол расслоения, который появляется при 1019 °С и ~ 25 % (ат.) La. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Fe-La приведены в таблице 1.1. В таблице 1.2 представлены все инвариантные равновесия в системе Fe-La.

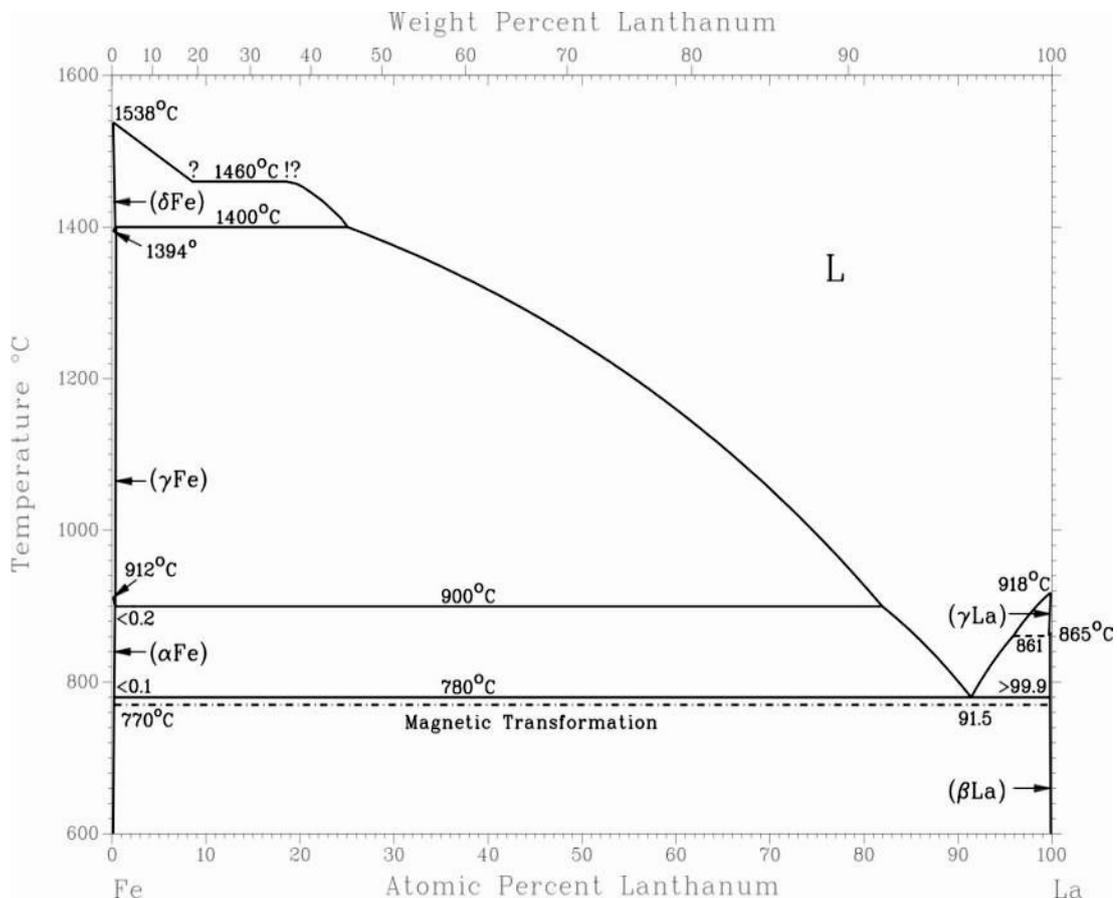


Рисунок 1.1 – Диаграмма состояния системы La-Fe [24]

Таблица 1.1 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Fe [24]

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание
(δFe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,9315$	при $>1394$ °С
(γFe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,6467$	при $>912$ °С
(αFe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,8665$	при 25 °С
(εFe)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 4,68, c = 3,96$	при 25 °С, $>13$ ГПа
(γLa)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,26$	при $>865$ °С
(βLa)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,303$	при $>310$ °С
(αLa)	αLa, $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,7740, c = 12,171$	при 25 °С

Таблица 1.2 – Инвариантные равновесия в системе La-Fe [24]

Инвариантное равновесие	Температура, °С	Состав жидкой фазы, % (ат.)	
		La	Fe
$L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$	1400	25,0	75,0
$L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$	900	82,0	18,0
$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	780	91,5	8,5
$(\gamma\text{La}) \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + L$	861	96,0	4,0

### 1.1.1.2 Система Ce-Fe

Литературные данные по фазовым равновесиям в системе Ce-Fe были критически обсуждены в [38-41]. Диаграмма состояния системы Ce-Fe, которая представлена на рис. 1.2, принята в данной работе согласно термодинамическому моделированию [41]. Более поздняя оценка системы Ce-Fe [38] не так хорошо согласуется с экспериментальными данными. Кроме того, диаграмма состояния системы Ce-Fe, приведенная в [38], демонстрирует эвтектоидный распад фазы  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  при 408 °С, для которого нет никаких экспериментальных доказательств. По этим причинам более ранняя версия диаграммы [41] является предпочтительной и принята в данной работе.

Диаграмма состояния системы Ce-Fe (рис. 1.2) характеризуется образованием интерметаллических фаз  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{CeFe}_2$  по перитектическим реакциям  $L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  и  $L + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{CeFe}_2$  при температурах 1063 и 925 °С, соответственно, а также эвтектикой  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{CeFe}_2$  при температуре 592 °С. Соединение  $\text{CeFe}_2$  имеет кубическую структуру типа  $\text{MgCu}_2$  (фаза Лавеса) с параметром решетки  $a = 7,296 \text{ \AA}$  [42].

Хорошо известно, что соединение  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  существует в двух полиморфных модификациях, однако температура превращения неизвестна [6]. Высокотемпературная модификация ( $\beta\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$ ) имеет ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  с параметрами решетки  $a = 8,485$ ,  $c = 12,433 \text{ \AA}$  [42], а низкотемпературная модификация ( $\alpha\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$ ) имеет гексагональную структуру типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  с параметрами решетки  $a = 8,49$ ,  $c = 8,281 \text{ \AA}$  [6]. Однако низкотемпературная модификация, которая наблюдалась в работе [6], не была подтверждена в работе [43] при исследовании отоженных при 600 °С образцов. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Ce-Fe приведены в табл. 1.3, а все инвариантные реакции – в табл. 1.4.

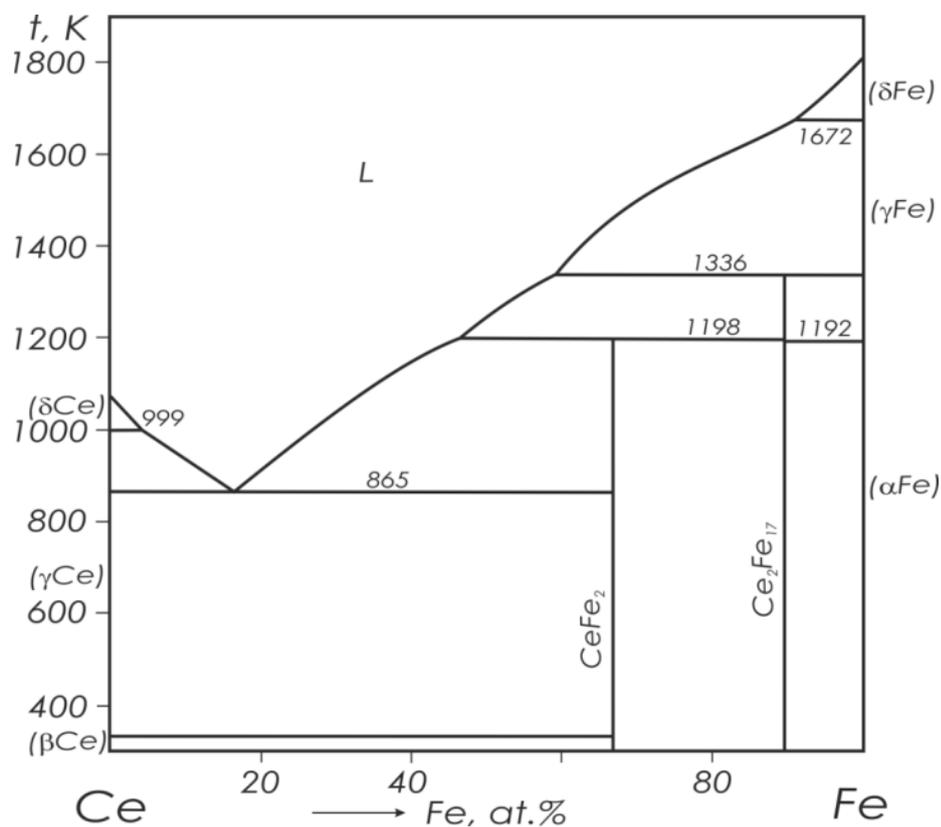


Рисунок 1.2 – Диаграмма состояния системы Ce-Fe [41]

Таблица 1.3 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ce-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание
(δCe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4,12$	при >726 °C [24]
(γCe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5,1610$	при >61 °C [24]
(βCe)	αLa, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C [24]
(αCe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 4,85$	при <-177 °C [24]
(δFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2,9315$	при >1394 °C [24]
(γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,6467$	при >912 °C [24]
(αFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2,8665$	при 25 °C [24]
(εFe)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,468, c = 3,96$	при 25 °C, >13 ГПа [24]
CeFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7,305$	[44]
βCe <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8,496, c = 12,414$	[45]
αCe <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8,49, c = 8,281$	[6]

Таблица 1.4 – Инвариантные равновесия в системе Ce-Fe [41]

Инвариантное равновесие	Температура, К	Состав, % (ат.) Fe		
$L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$	1672	90,58	99,89	99,88
$(\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$	1192	99,93	89,47	99,98
$L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	1336	58,96	99,90	89,47
$L + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightleftharpoons \text{CeFe}_2$	1198	46,36	89,47	66,67
$L \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} + (\gamma\text{Ce})$	865	16,35	89,47	0,01
$L + (\delta\text{Ce}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce})$	999	4,20	0,03	0,01

Следует отметить, что данные о термодинамических свойствах фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Ce}$  полностью отсутствуют. Для фазы  $\beta\text{-Fe}_{17}\text{Ce}_2$  проведено только одно измерение энтальпии образования с использованием калориметрии прямой реакции [46], однако, полученное значение несколько более отрицательное, чем значение, полученное из первопринципных расчетов (*ab initio*), проведенных в той же работе.

### 1.1.2 Система Fe-C

Диаграмма состояния системы Fe–C является одной из наиболее технологически важных систем, а количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных этой системе бесчисленно. Одна из первых критических оценок системы Fe–C проведена в работе [47] и до сих пор широко используется. Более поздние термодинамические описания системы проведены в [48] и [49], однако фазовые равновесия при температурах выше комнатной не сильно отличаются от предложенных в работе [47]. В данной работе диаграмма состояния системы принята согласно термодинамической оценке [48] и показана на рис. 1.3.

В системе образуются следующие фазы:  $\delta(\text{Fe})$ -фаза (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа);  $\gamma(\text{Fe})$ -фаза (ГЦК-твердый раствор на основе железа, называемый аустенитом);  $\alpha(\text{Fe})$ -фаза (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа, называемый ферритом) и (C) графит.

$\gamma(\text{Fe})$ -фаза (аустенит) образуется по перитектической реакции  $L + \delta(\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe})$  при 1498 °С. Эвтектическое равновесие  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + (\text{C})$  происходит при температуре 1154 °С и 17,1 % (ат.) C. При температуре 738 °С происходит распад  $(\gamma\text{Fe})$ -аустенита на  $(\alpha\text{Fe})$  и (C)

по эвтектоидной реакции  $(\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\text{C})$ . Предельная растворимость углерода в  $(\delta\text{Fe})$ -фазе составляет 0,4 % (ат.) при температуре перитектической реакции. Предельная растворимость углерода в  $(\gamma\text{Fe})$ -аустените при температуре эвтектики составляет 8,5 % (ат.). Предельная растворимость углерода в  $(\alpha\text{Fe})$ -феррите составляет до 0,1 % (ат.) C при температуре эвтектоидной реакции. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Fe-C приведены в таблице 1.5. В таблице 1.6 представлены все инвариантные равновесия в системе Fe-C.

Карбид  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  (цементит) с ромбической структурой является наиболее важной метастабильной фазой в системе Fe-C. Кроме  $\theta\text{-Fe}_3\text{C}$  (цементита) в системе Fe-C известны и другие метастабильные фазы: Hägg- или  $\chi$ -карбид  $\text{Fe}_5\text{C}_2$ ,  $\varepsilon\text{-Fe}_3\text{C}$ ,  $\varepsilon$ -и  $\eta\text{-Fe}_2\text{C}$ ,  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  и другие.

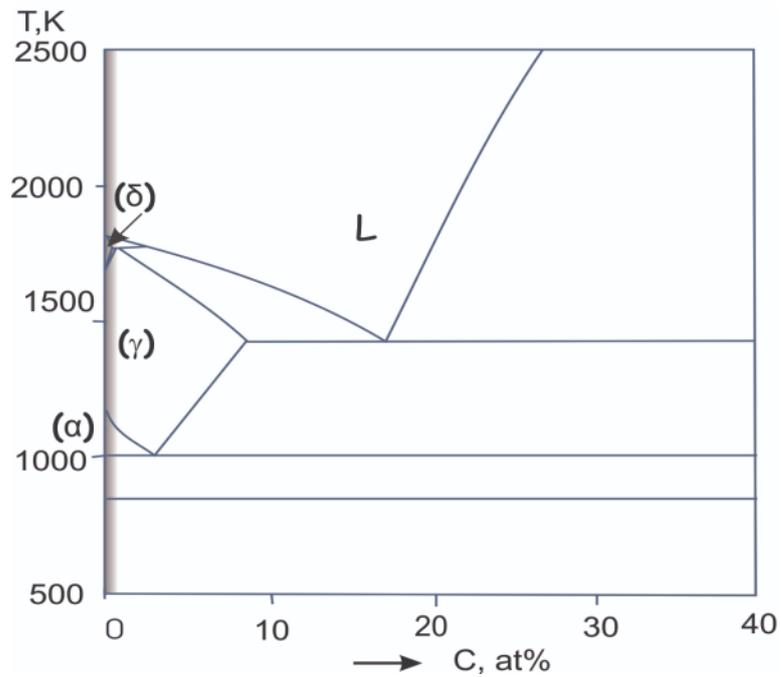


Рисунок 1.3 – Частичная диаграмма состояния системы Fe-C [48]

Таблица 1.5 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(C) graphite	C (graphite), <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,4612, c = 6,709$	при 25 °C [24]
(C) diamond	C (diamond), <i>cF8-Fd-3m</i>	$a = 3,5669$	при 25 °C, >60 ГПа [24]
(δFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2,9315$	при >1394°C [24]
(γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,6467$	при > 912 °C [24]
(αFe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2,8665$	при 25 °C [24]
(εFe)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4,68, c = 3,96$	при 25 °C, >13 ГПа [24]
Fe <sub>3</sub> C	Fe <sub>3</sub> C, <i>oP16-Pnma</i>	$a = 5,0896(5), b = 6,7443(7),$ $c = 4,5248(5)$	[50] метастабильная

Таблица 1.6 – Инвариантные равновесия в системе Fe-C [48]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, % (ат.) Fe		
L + (δFe) ⇌ (γFe)	1498	97.6	99.6	99.2
(γFe) ⇌ (C) + (αFe)	738	96.9	00	99.9
L ⇌ (C) + (γFe)	1154	82.9	00	91.5

### 1.1.3 Системы PЗМ-C (PЗМ = La, Ce)

#### 1.1.3.1 Система La-C

Диаграмма состояния системы La-C принята в данной работе по результатам экспериментальной работы [51] и приведена на рис. 1.4. Последний обзор этой системы [52] не включает эти экспериментальные данные, поэтому не принята в данной работе.

В системе La-C образуются два карбида LaC<sub>2</sub> и La<sub>2</sub>C<sub>3</sub>. Оба карбида имеют некоторую область гомогенности. Карбид LaC<sub>2</sub> плавится конгруэнтно при 2400 °C и существует в двух полиморфных модификациях [51]. Высокотемпературная модификация (βLaC<sub>2</sub>) имеет кубическую структуру типа CaF<sub>2</sub> [53], а низкотемпературная модификация (αLaC<sub>2</sub>) имеет тетрагональную структуру типа CaC<sub>2</sub> [54]. Карбид La<sub>2</sub>C<sub>3</sub> образуется по

перитектической реакции  $L + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{C}_3$  при 1415 °С. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы С-La показаны в таблице 1.7. В таблице 1.8 представлены все инвариантные равновесия в системе С-La.

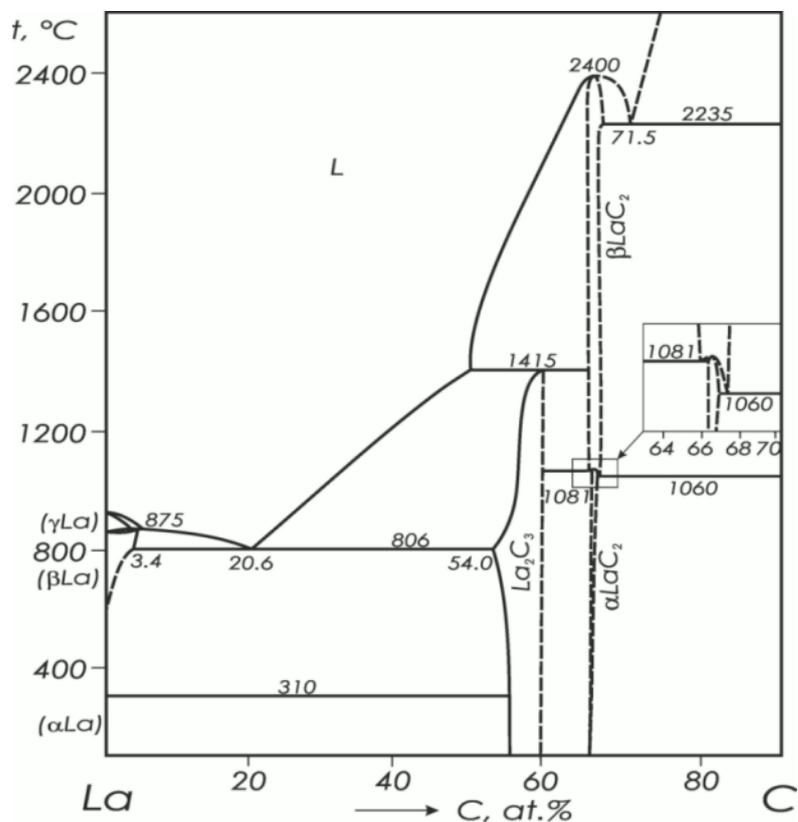


Рисунок 1.4 – Диаграмма состояния системы La-C [51]

Таблица 1.7 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(C) graphite	C (graphite), $hP4-P6_3/mmc$	$a = 2,4612, c = 6,709$	при 25 °С [24]
(C) diamond	C (diamond), $cF8-Fd-3m$	$a = 3,5669$	при 25 °С, >60 ГПа [24]
( $\gamma\text{La}$ )	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,26$	при >865 °С [24]
( $\beta\text{La}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,303$	при >310 °С [24]
( $\alpha\text{La}$ )	$\alpha\text{La}$ , $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,7740, c = 12,171$	при 25 °С [24]
$\beta\text{LaC}_2$	$\text{CaF}_2$ , $cF12-Fm-3m$	$a = 6,022$	[56]
$\alpha\text{LaC}_2$	$\text{CaC}_2$ , $tI6-I4/mmm$	$a = 3,93, c = 6,58$	[54]
$\text{La}_2\text{C}_3$	$\text{Pu}_2\text{C}_3$ , $cI40-I-43d$	$a = 8,81$	[55]

Таблица 1.8 – Инвариантные равновесия в системе La-C [51]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, % (ат.) C		
$(\beta\text{La}) + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\alpha\text{La})$	310	0,0	58,1	0,0
$\text{L} \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_2\text{C}_3$	806	20,6	3,4	54,0
$\text{L} + (\gamma\text{La}) \rightleftharpoons (\beta\text{La})$	875	3,4	2,5	2,8
$\beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{C}_3 + \alpha\text{LaC}_2$	1081	66,2	59,9	66,7
$\beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons (\text{C}) + \alpha\text{LaC}_2$	1060	67,2	100,0	66,7
$\text{L} + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{C}_3$	1415	50,0	64,5	59,3
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$	2235	71,5	66,3	100,0
$\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{LaC}_2$	2400	66,0	66,0	-

В системе La-C также присутствуют две эвтектики:  $\text{L} \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_2\text{C}_3$  с координатами 806 °C и 20,6 % (ат.) C и  $\text{L} \rightleftharpoons \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$  с координатами 2235 °C и 71,5 % (ат.) C. Растворимость углерода в  $(\beta\text{La})$  и  $(\gamma\text{La})$  составляет 3,4 и ~ 2 ат.%, соответственно [51].

### 1.1.3.2 Система Ce-C

Диаграмма состояния системы Ce-C принята в данной работе по результатам экспериментальной работы [51] и приведена на рис. 1.5. Последняя обзор этой системы [52] не включает эти экспериментальные данные, поэтому не принята в данной работе. По топологии эта система подобна системе La-C.

В системе Ce-C образуются два карбида  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  и  $\text{CeC}_2$ . Карбид  $\text{CeC}_2$  плавится конгруэнтно при 2340 °C и существует в двух полиморфных модификациях. Высокотемпературная модификация ( $\beta\text{CeC}_2$ ) имеет кубическую структуру типа  $\text{CaF}_2$ , а низкотемпературная модификация ( $\alpha\text{CeC}_2$ ) имеет тетрагональную структуру типа  $\text{CaC}_2$ . Фаза  $\beta\text{CeC}_2$  имеет некоторую область гомогенности. Карбид  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  образуется по перитектической реакции  $\text{L} + \beta\text{CeC}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{C}_3$  при 1537 °C. В работе [58] сообщается о соединении  $\text{CeC}_6$ . Однако, ни обзор [52] ни экспериментальные работы [60, 59, 21] не включают это соединение. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы C-Ce показаны в таблице 1.9. В таблице 1.10 представлены все инвариантные равновесия в системе C-Ce.

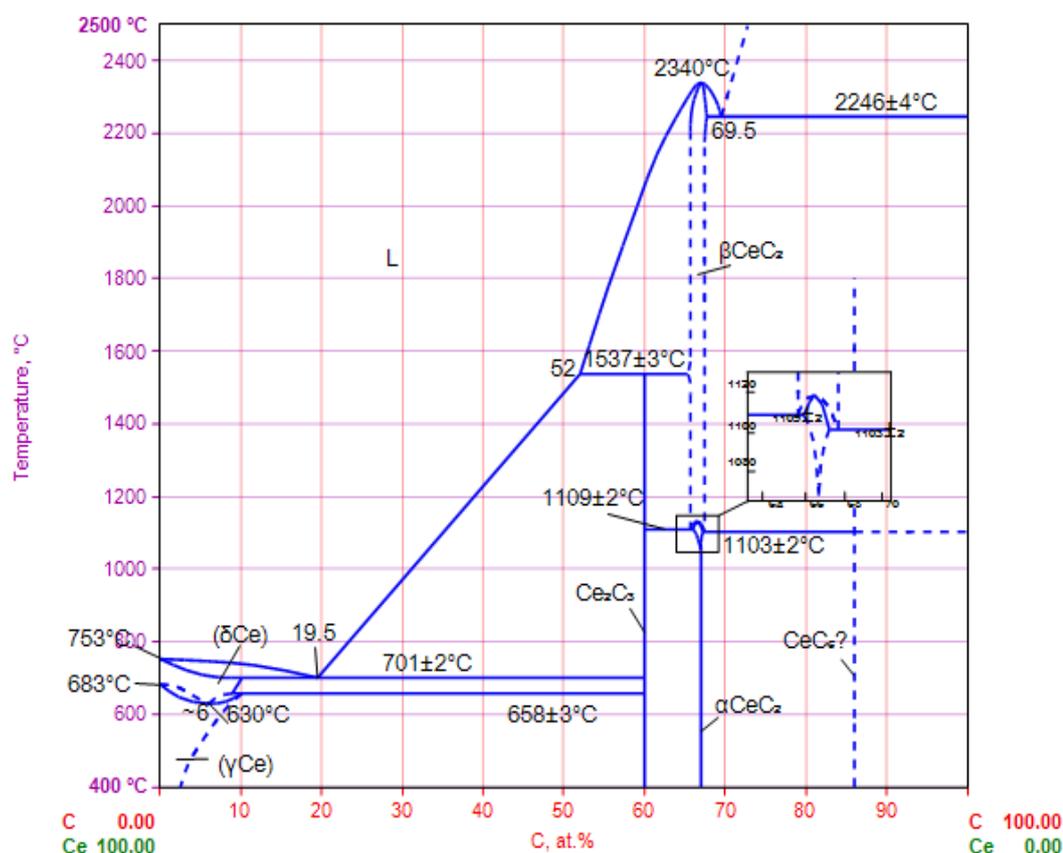


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояния системы Ce-C [51]

В системе Ce-C также присутствуют две эвтектики:  $L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{Ce}_2\text{C}_3$  с координатами 701 °C и 19,5 % (ат.) C и  $L \rightleftharpoons \beta\text{CeC}_2 + (\text{C})$  с координатами 2246 °C и 69,5 % (ат.) C. Растворимость углерода в ( $\delta\text{Ce}$ ) и ( $\gamma\text{Ce}$ ) составляет ~10 ат.%.

Таблица 1.9 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ce-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(C) graphite	C (graphite), $hP4-P6_3/mmc$	$a = 2,4612, c = 6,709$	при 25 °C [24]
(C) diamond	C (diamond), $cF8-Fd-3m$	$a = 3,5669$	при 25 °C, >60 ГПа [24]
( $\delta\text{Ce}$ )	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,12$	при >726 °C [24]
( $\gamma\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,1610$	при >61 °C [24]
( $\beta\text{Ce}$ )	$\alpha\text{La}$ , $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C [24]
( $\alpha\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a=4,85$	при <-177 °C [24]
$\text{Ce}_2\text{C}_3$	$\text{Pu}_2\text{C}_3$ , $cI40-I-43d$	$a = 8,44$	[41]
$\beta\text{CeC}_2$	$\text{CaF}_2$ , $cF12-Fm-3m$	$a = 5,939(2)$	[61]
$\alpha\text{CeC}_2$	$\text{CaC}_2$ , $tI6-I4/mmm$	$a = 3,88, c = 6,48$	[62]

Таблица 1.10 – Инвариантные равновесия в системе Ce-C [51]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, % (ат.) C		
$L \rightleftharpoons (\delta\text{Ce}) + \text{Ce}_2\text{C}_3$	701	19,5	4,4	60,0
$(\delta\text{Ce}) + \text{Ce}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce})$	658	6,2	1,3	1,9
$\beta\text{CeC}_2 \rightleftharpoons (\text{C}) + \alpha\text{CeC}_2$	1103	66,7	100,0	66,7
$\beta\text{CeC}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{C}_3 + \alpha\text{CeC}_2$	1109	66,7	60,0	66,7
$L + \beta\text{CeC}_2 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{C}_3$	1537	52,0	66,67	60,0
$L \rightleftharpoons \beta\text{CeC}_2 + (\text{C})$	2246	69,5	66,7	100,0
$L \rightleftharpoons \beta\text{CeC}_2$	2340	66,7	66,7	-

#### 1.1.4 Системы Fe-ПМ (ПМ = Mn, Co, Ni)

##### 1.1.4.1 Система Fe-Mn

Диаграмма состояния системы Fe-Mn (рис. 1.6) принята в данной работе согласно термодинамическому моделированию [63], которое лучше описывает экспериментальные данные в отличие от предыдущей оценки [64]. К тому же предыдущая оценка не включает новые экспериментальные данные. Система Fe-Mn характеризуется наличием непрерывного ряда твердых растворов ( $\gamma\text{Fe,Mn}$ ) (ГЦК раствор на основе чистых компонентов), а также твердых растворов на основе фаз ( $\delta\text{Fe}$ ) (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа), ( $\alpha\text{Fe}$ ) (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа), ( $\delta\text{Mn}$ ) (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе марганца), ( $\alpha\text{Mn}$ ) (низкотемпературная фаза на основе марганца) и ( $\beta\text{Mn}$ ) (низкотемпературная фаза на основе марганца). Интерметаллические соединения в системе Fe-Mn не образуются. В системе протекают два перитектических инвариантных равновесия  $L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Mn})$  и  $L + (\delta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Mn})$  при температурах 1476 и 1237 °C, соответственно. Установлено также, что в сплавах с 16-25 % (ат.) Mn существует метастабильная мартенситная  $\epsilon$ -фаза.

При температуре 1160 °C и составе 85,4 % (ат.) Mn конгруэнтно образуется ( $\beta\text{Mn}$ )-фаза из твердого раствора ( $\gamma\text{Fe,Mn}$ ), а при температуре 701 °C и составе 67 % (ат.) Mn ( $\beta\text{Mn}$ )-фаза распадается по эвтектоидной реакции на  $(\gamma\text{Fe,Mn}) + (\alpha\text{Mn})$ . Твердый раствор ( $\gamma\text{Fe,Mn}$ ) при температуре 255 °C и составе 43,1 % (ат.) Mn также распадается по эвтектоидной реакции на  $(\alpha\text{Fe}) + (\alpha\text{Mn})$ . Фазы ( $\beta\text{Mn}$ ) и ( $\alpha\text{Mn}$ ) имеют значительные области

гомогенности [63]. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Fe-Mn приведены в таблице 1.11. Все инвариантные равновесия в системе Fe-Mn представлены в таблице 12.

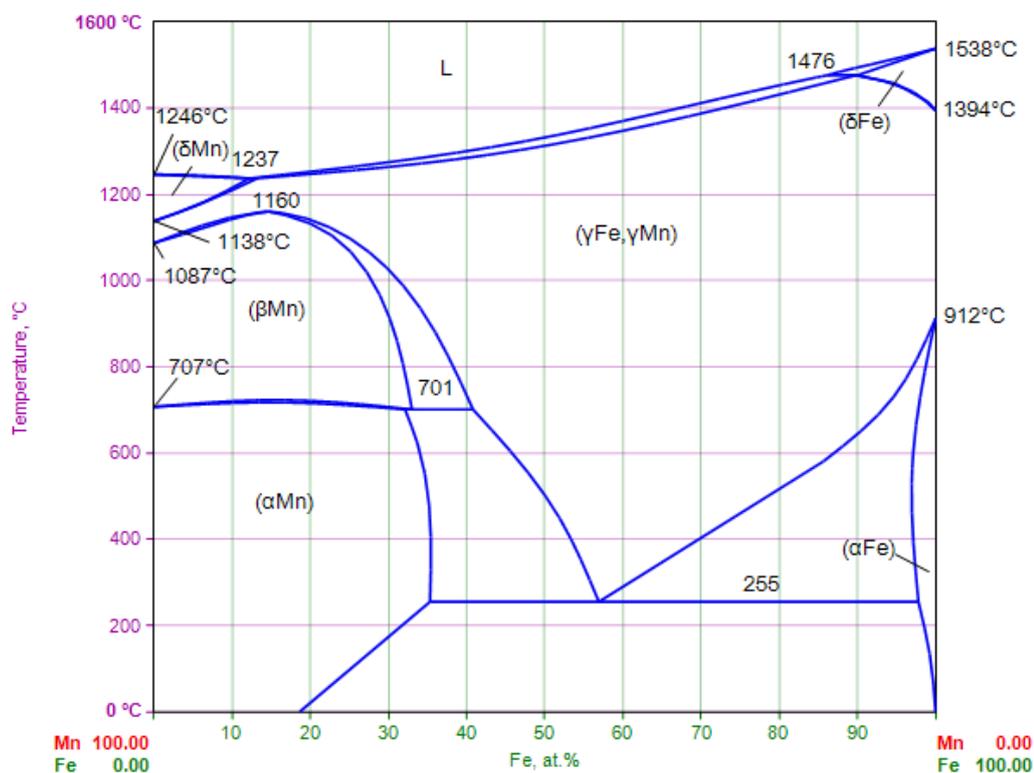


Рисунок 1.6 – Диаграмма состояния системы Fe-Mn [63]

Таблица 1.11 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Mn

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
(δFe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,9315$	[24]
(γFe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,6467$	[24]
		$a = 3,606$	30 ат. % Mn [65]
		$a = 3,63$	$Fe_{0,5}Mn_{0,5}$ [66]
(αFe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 3,643$	60 % ат. % Mn [65]
		$a = 2,8665$	при 25 °C [24]
(εFe)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 2,8688$	при 25 °C, 4,31 ат.% Mn [67]
		$a = 4,68, c = 3,96$	при 25 °C, >13 ГПа [24]
(δMn)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,530, c = 4,079$	18,5 ат. % Mn [68]
(γMn)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,080$	при >1138 °C [24]
(βMn)	(βMn), $cP20-P4_132$	$a = 3,860$	при >1100 °C [24]
(αMn)	(αMn), $cI58-I-43m$	$a = 6,3152$	при >727 °C [24]
(αMn)	(αMn), $cI58-I-43m$	$a = 8,9126$	при 25 °C [24]

Таблица 1.12 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Mn [63]

Инвариантное равновесие	Температура, °С	Состав, ат.% Mn		
$(\beta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Mn}) + (\alpha\text{Mn})$	701	67,0	59,2	67,9
$(\gamma\text{Fe,Mn}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\alpha\text{Mn})$	255	43,1	0,22	64,7
$L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Mn})$	1476	13,9	10,0	10,2
$L \rightleftharpoons (\delta\text{Mn}) + (\gamma\text{Fe,Mn})$	1237	87,7	87,8	86,8
$(\gamma\text{Fe,Mn}) \rightleftharpoons (\beta\text{Mn})$	1160	85,4	85,4	-

#### 1.1.4.2 Система Fe-Co

Диаграмма состояния системы Fe-Co принята в данной работе согласно оценке [69] (рис. 1.7). Система характеризуется наличием непрерывного ряда твердого раствора ( $\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$ ) (ГЦК раствор на основе чистых компонентов), а также твердых растворов на основе фаз ( $\delta\text{Fe}$ ) (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа), ( $\alpha\text{Fe}$ ) (низкотемпературный ОЦК-раствор на основе железа), упорядоченная кубическая фаза FeCo ( $\alpha'$ ) (B2, структурный тип CsCl) и ( $\epsilon\text{Co}$ )-фаза (низкотемпературный ГПУ-раствор на основе кобальта). Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Co-Fe показаны в таблице 1.13. Все инвариантные равновесия в этой системе приведены в таблице 1.14.

На кривых ликвидус и солидус ( $\gamma\text{Fe}, \text{Co}$ )-фазы присутствует минимум температуры (рис. 1.7). Для кристаллических фаз характерно образование областей гомогенности: узких для ( $\delta\text{Fe}$ ) и ( $\epsilon\text{Co}$ ) фаз и протяженных для ( $\alpha\text{Fe}$ ) и FeCo ( $\alpha'$ ) фаз.

Температура  $\gamma(\text{ГЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ОЦК})$  перехода повышается с увеличением концентрации Co и достигает максимума при 979 °С и 44,0 ат. % Co. При ~ 47,5 ат. % Co и 730 °С, ОЦК ( $\alpha\text{Fe}$ )-фаза превращается в упорядоченную кубическую фазу FeCo ( $\alpha'$ ) с B2 структурой типа CsCl. Твердый раствор ( $\alpha\text{Co}, \gamma\text{Fe}$ ) при температуре 239 °С и составе 94,7 % (ат.) Co распадается по эвтектоидной реакции на  $\alpha'(\text{CoFe}) + (\epsilon\text{Co})$ .

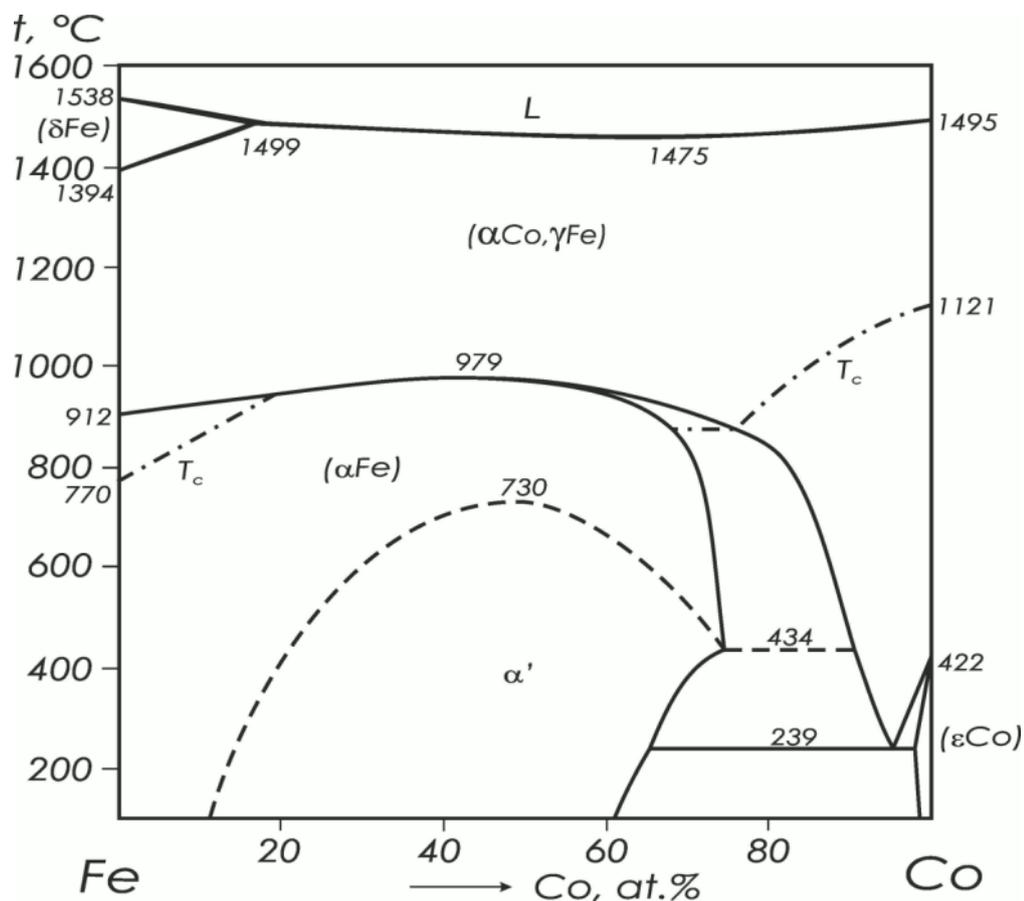


Рисунок 1.7 – Диаграмма состояния системы Co-Fe [69]

Таблица 1.13 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Co

фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
δFe	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.9315$	при >1394 °C [24]
γFe	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.6467$	при >912 °C [24]
αFe	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.8665$	при 25 °C [24]
		$a = 2.8559$	при 800 °C, 50 ат.% Co [69]
εFe	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4.68, c = 3.96$	при 25 °C, >13 ГПа [24]
αCo	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5447$	при >422 °C [24]
εCo	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,5071, c = 4,0686$	при 25 °C [24]
(αCo, γFe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5950$	при 1000 °C, 50 ат.% Co [69]
α', CoFe	CsCl, <i>cP2-Pm-3m</i>	$a = 2,8571$	при 400 °C, 50 ат.% Co [69]
		$a = 2,8553$	при 600 °C, 50 ат.% Co [70]

Таблица 1.14 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Co [69]

Реакция	Температура, °C	Состав, ат.% Co		
$L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})$	1499	17,6	16,0	17,0
$(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$	979	44,0	44,0	-
$(\alpha\text{Fe}) \rightleftharpoons \alpha' (\text{CoFe})$	730	47,5	47,5	-
$(\alpha\text{Fe}) \rightleftharpoons \alpha' (\text{CoFe}) + (\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe})$	434	74,3	74,3	90,5
$(\alpha\text{Co},\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \alpha' (\text{CoFe}) + (\epsilon\text{Co})$	239	94,7	65,5	98,0

### 1.1.4.3 Система Fe-Ni

Система Fe-Ni благодаря своему важному промышленному и технологическому значению принадлежит к одной из наиболее изученных систем. Диаграмму состояния этой системы изучали более века, первое исследование была проведено Осмондом [71]. Обзор системы проведен в работах [72, 73, 74, 75, 76, 77]. Диаграмма состояния системы Fe-Ni принята в данной работе согласно оценке [76] и представлена на рис. 1.8. Система характеризуется наличием непрерывного ряда твердого раствора ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) (ГЦК раствор на основе чистых компонентов), твердых растворов на основе фаз ( $\delta\text{Fe}$ ) (высокотемпературный ОЦК-раствор на основе железа), ( $\alpha\text{Fe}$ ) (низкотемпературный раствор ОЦК на основе железа), упорядоченных кубических фаз  $\text{FeNi}_3$  (структурный тип  $\text{Cu}_3\text{Au}$ ) и  $\text{FeNi}$  (структурный тип  $\text{CuAu}$ ). Авторы [75], однако, пришли к выводу, что фаза  $\text{FeNi}$  является метастабильной. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Fe-Ni приведены в таблице 1.15. Основываясь на собственном исследовании и оценке опубликованных данных, авторы [75] отвергают существование третьей возможной упорядоченной фазы  $\text{Fe}_3\text{Ni}$  (структура  $L1_2$ ), поэтому она не включена в таблицу 1.15. Все инвариантные равновесия в системе приведены в таблице 1.16.

На кривых ликвидус и солидус ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы присутствует минимум температуры (рис. 1.8). Для фаз ( $\delta\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Fe}$ ) и  $\text{FeNi}_3$  характерно образование областей гомогенности.

Низкотемпературная часть системы подробно обсуждена в работах [78, 75]. Наличие разрыва смешиваемости в ГЦК-фазе ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) показано термодинамическими расчетами CALPHAD [72] и подтверждено экспериментальными исследованиями [75]. Монотектоидное равновесие  $(\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{PM}} = (\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}} + (\alpha\text{Fe})$  протекает при температуре около 428 °C, а при 353 °C ( $\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}}$  фаза распадается на ( $\alpha\text{Fe}$ ) +  $\text{FeNi}_3$  по эвтектоидной реакции  $(\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \text{FeNi}_3$ . При ~ 72,3 ат. % Ni и 517 °C ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фаза

превращается в упорядоченную кубическую фазу  $\text{FeNi}_3$ , а при температуре  $-38^\circ\text{C}$  образуется фаза  $\text{FeNi}$  по перитектоидной реакции  $(\alpha\text{Fe}) + \text{FeNi}_3 \rightleftharpoons \text{FeNi}$ .

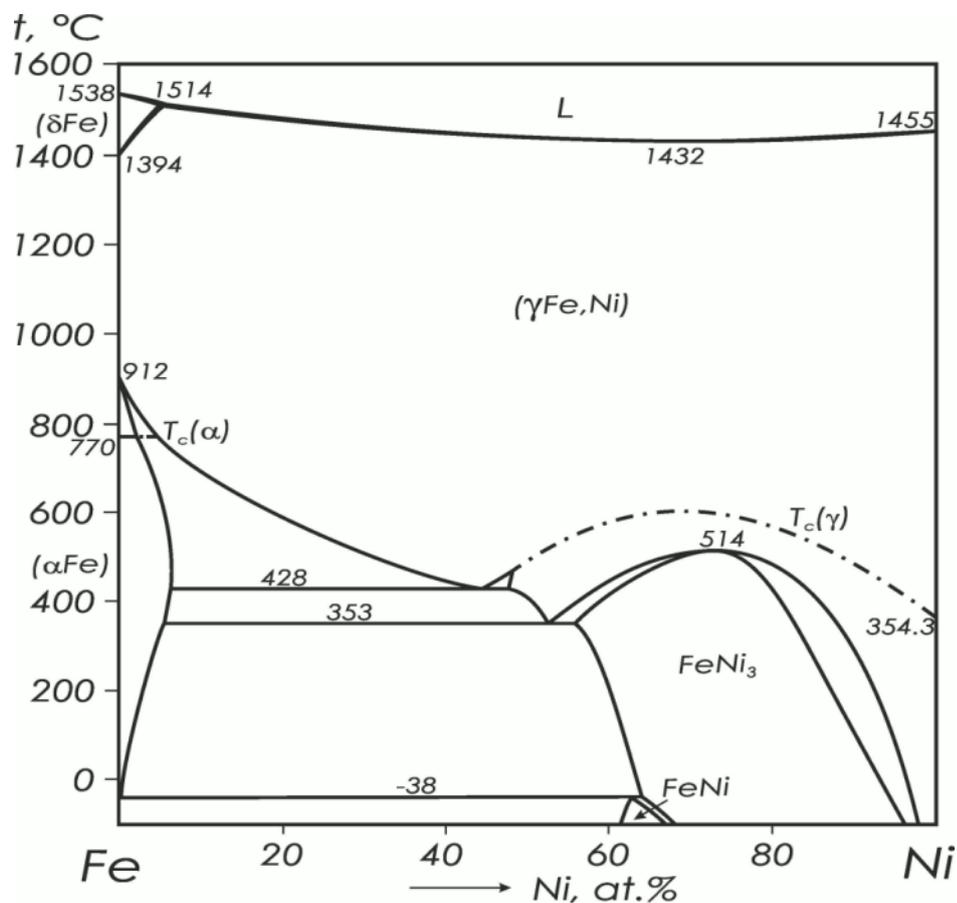


Рисунок 1.8 – Диаграмма состояния системы Fe-Ni [76]

Таблица 1.15 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Ni [76]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, % (ат.) Ni		
$L + (\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni})$	1514	6,4	5,2	5,7
$L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni})$	1432	66,3	66,3	-
$(\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{FeNi}_3$	517	72,3	72,3	-
$(\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{PM}} + (\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}}$	472	48,4	48,4	48,4
$(\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{PM}} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}}$	428	44,4	6,4	47,5
$(\gamma\text{Fe,Ni})_{\text{FM}} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \text{FeNi}_3$	353	52,5	5,6	55,5
$(\alpha\text{Fe}) + \text{FeNi}_3 \rightleftharpoons \text{FeNi}$	-38	0,0	64,0	62,5

Таблица 1.16 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Ni

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\delta$ Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,9315$	при $>1394^\circ\text{C}$ [24]
( $\gamma$ Fe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,6467$	при $> 912^\circ\text{C}$ [24]
( $\alpha$ Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2,8665$	при $25^\circ\text{C}$ [24]
( $\epsilon$ Fe)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 2,468, c = 3,96$	при $25^\circ\text{C}, >13\text{ ГПа}$ [24]
(Ni)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,5240$	при $25^\circ\text{C}$ [24]
FeNi <sub>3</sub>	AuCu <sub>3</sub> , $cP4-Pm-3m$	$a = 3,5523$	[74]
FeNi	AuCu, $tP4-P4/mmm$	$a = 3,5796, c = 3,579$	[78]

### 1.1.5 Системы РЗМ-ПМ (РЗМ = La, Ce, ПМ = Mn, Co, Ni)

#### 1.1.5.1 Система La-Co

Диаграмма состояния системы La-Co (рис. 1.9) принята в данной работе согласно термодинамическому моделированию [79], которое, в целом, хорошо согласуется с экспериментальными данными [80].

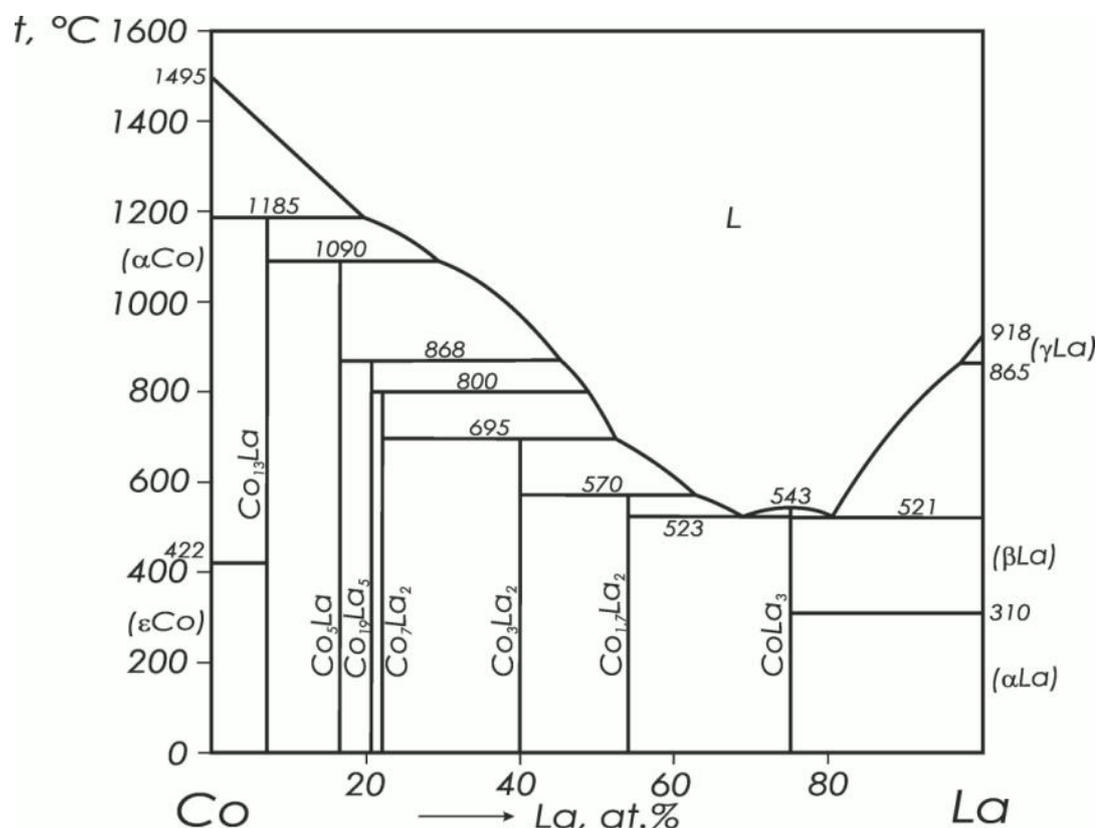


Рисунок 1.9 – Диаграмма состояния системы La-Co [79]

Система характеризуется наличием семи интерметаллических соединений:  $\text{CoLa}_3$ ,  $\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{19}\text{La}_5$ ,  $\text{Co}_5\text{La}$  и  $\text{Co}_{13}\text{La}$ . Все являются фазами постоянного состава. Только соединение  $\text{CoLa}_3$  плавится конгруэнтно при температуре 543 °С, в то время как остальные шесть соединений образуются по перитектическим реакциям  $\text{L} + \text{Co}_3\text{La}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_{1.7}\text{La}_2$ ,  $\text{L} + \text{Co}_7\text{La}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{L} + \text{Co}_{19}\text{La}_5 \rightleftharpoons \text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{L} + \text{Co}_5\text{La} \rightleftharpoons \text{Co}_{19}\text{La}_5$  и  $\text{L} + \text{Co}_{13}\text{La} \rightleftharpoons \text{Co}_5\text{La}$  при температурах 570, 695, 800, 868, 1090 и 1185 °С, соответственно. Соединение  $\text{Co}_7\text{La}_2$  существует в двух полиморфных модификациях, однако температура превращения неизвестна. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Co-La приведены в таблице 1.17. Все инвариантные равновесия в этой системе представлены в таблице 1.18.

Таблица 1.17 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Co-La

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\gamma$ La)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4.26$	при >865 °С [24]
( $\beta$ La)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5.303$	при >310 °С [24]
( $\alpha$ La)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3.7740, c = 12.171$	при 25 °С [24]
$\alpha$ Co	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5447$	при >422 °С [24]
$\epsilon$ Co	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,5071, c = 4,0686$	при 25 °С [24]
$\text{Co}_{13}\text{La}$	$\text{NaZn}_{13}$ , <i>F112-Fm-3c</i>	$a = 11,344(1)$	[80, 82]
$\text{Co}_5\text{La}$	$\text{CaCu}_5$ , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 5,100(5), c = 3,968(5)$	[80]
		$a = 5,117, c = 3,975$	[82]
$\text{Co}_{19}\text{La}_5$	<i>hR72-R-3m</i>	$a = 5.123, c = 48.74$	[83, 82]
$\beta\text{Co}_7\text{La}_2$	$\text{Gd}_2\text{Co}_7$ , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 5,11(1), c = 36,69(2)$	[79]
		$a = 5,109, c = 36,701$	[82]
$\alpha\text{Co}_7\text{La}_2$	$\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 5,101(5), c = 24,511(8)$	[79]
		$a = 5,109, c = 24,523$	[82]
$\text{Co}_3\text{La}_2$	$\text{La}_2\text{Ni}_3$ , <i>oS20-Cmca</i>	$a = 10,34(1), b = 4,886(7),$ $c = 7,811(5)$	[80]
$\text{Co}_{23}\text{La}_{27}$ ( $\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$ )	$\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$ , <i>mS8-C2/m</i>	$a = 8,45361(1), b = 4,8807(1),$ $c = 4,2723(2)$	[84]
$\text{CoLa}_3$	$\text{Fe}_3\text{C}$ , <i>oP16-Pnma</i>	$a = 7,277(9), b = 10.02(1),$ $c = 6.575(8)$	[80]

Таблица 1.18 – Инвариантные равновесия в системе Co-La [79]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, ат.% Co		
$L + (\alpha\text{Co}) \rightleftharpoons \text{Co}_{13}\text{La}$	1185	78,9	0,1	92,9
$L + \text{Co}_{13}\text{La} \rightleftharpoons \text{Co}_5\text{La}$	1090	69,9	92,9	83,4
$L + \text{Co}_5\text{La} \rightleftharpoons \text{Co}_{19}\text{La}_5$	868	55,7	83,4	79,1
$L + \text{Co}_{19}\text{La}_5 \rightleftharpoons \text{Co}_7\text{La}_2$	800	52,3	79,1	77,8
$L + \text{Co}_7\text{La}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{La}_2$	695	47,6	77,8	60,0
$L + \text{Co}_3\text{La}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$	570	37,6	60,0	46,0
$L \rightleftharpoons \text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$	523	31,5	46,0	25,0
$L \rightleftharpoons \text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$	521	18,7	0,1	25,0
$L \rightleftharpoons \text{CoLa}_3$	543	25,0	25,0	-

В системе La-Co также присутствуют две эвтектики:  $L \rightleftharpoons \text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$  с координатами 523 °C и 31,5 % (ат.) Co и  $L \rightleftharpoons \text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$  с координатами 521 °C и 18,7 % (ат.) Co [79]. Однако, следует отметить, что температуры указанных эвтектик по данным разных авторов существенно отличаются. Поэтому в данной работе проведена проверка температуры и состава некоторых эвтектики (см. Раздел 3).

### 1.1.5.2 Система La-Ni

В данной работе диаграмма состояния системы La-Ni принята согласно термодинамической модели из работы [85] и приведена на рис. 1.10. Система La-Ni характеризуется наличием девяти интерметаллических соединений:  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  и  $\text{La}_3\text{Ni}$ . Все являются фазами постоянного состава. Соединения  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  и  $\text{La}_3\text{Ni}$  плавятся конгруэнтно при температурах 1630, 975, 810 и 815 К, соответственно, тогда как остальные соединения образуются по перитектическим реакциям  $L + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $L + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $L + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{LaNi}_3$ ,  $L + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_{16}$  и  $L + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3$  при 1276, 1247, 1084, 987 и 961 К, соответственно.

Соединение  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  существует в двух полиморфных модификациях: ромбоэдрической структуре типа  $\text{Gd}_2\text{Co}_7$  (высокотемпературная модификация) и

гексагональной структуре типа  $\text{Ce}_2\text{Ni}$  (низкотемпературная модификация) [86], однако температура превращения неизвестна. Следует отметить, что в оценке [87] учитывали область гомогенности  $\text{LaNi}_5$ , тогда как в [88] предполагали, что  $\text{LaNi}_5$  является линейным соединением. Еще одним существенным отличием оценки [85] от [88, 87] является наличие фазы  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  [89]. В оценках [88, 89] эта фаза имеет состав  $\text{La}_4\text{Ni}_{17}$ . Было высказано два противоречивых мнения о кристаллической структуре этой фазы. В [88] сообщается, что  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  имеет ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  и что гексагональная структура типа  $\text{Pr}_5\text{Co}_{19}$  является метастабильной. Однако в работе [85] сообщается, что кристаллическая структура этой фазы имеет гексагональную структуру. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Ni приведены в таблице 1.19. Все инвариантные реакции в системе La-Ni приведены в таблице 1.20.

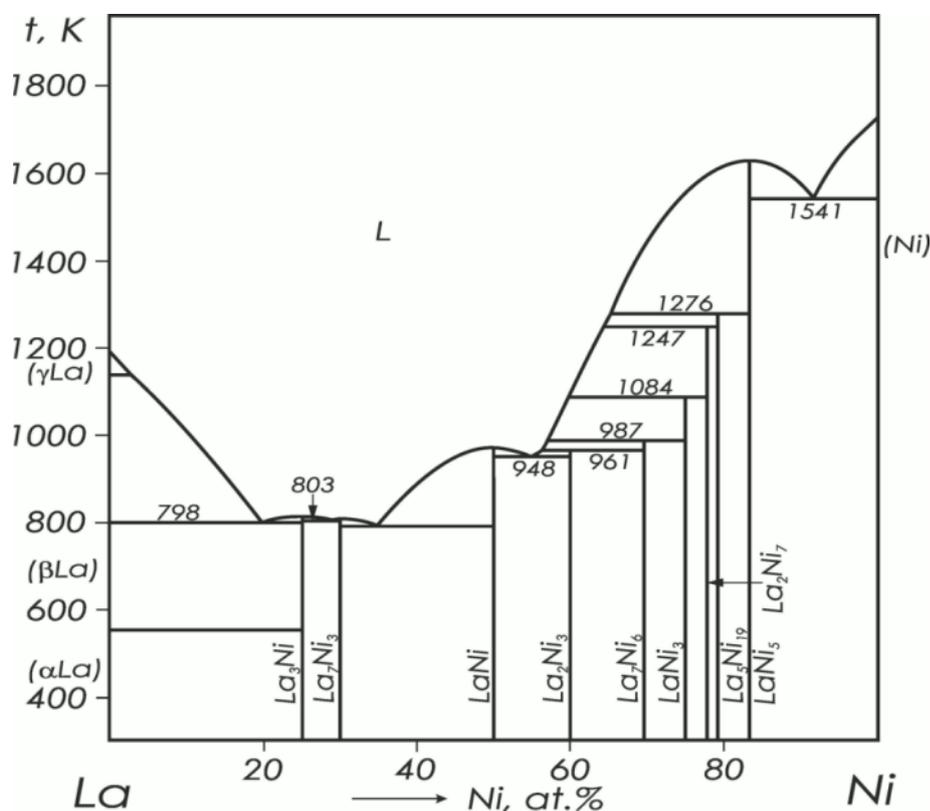


Рисунок 1.10 – Диаграмма состояния системы Ni-La [85]

В системе La-Ni также присутствует пять эвтектик:  $L \rightleftharpoons \text{LaNi}_5 + (\text{Ni})$  с координатами 1541 К и 91,6 % (ат.) Ni,  $L \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3 + \text{LaNi}$  с координатами 948 К и 54,8 % (ат.) Ni,  $L \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{LaNi}$  с координатами 790 К и 34,9 % (ат.) Ni,  $L \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{La}_3\text{Ni}$  с координатами 803 К и 25,2 % (ат.) Ni и  $L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Ni}$  с координатами 798 К и 20,1 % (ат.) Ni [85]. Однако, следует отметить, что температуры некоторых эвтектик по данным

разных авторов существенно отличаются. Поэтому в данной работе проведена проверка температуры и состава некоторых эвтектики (см. Раздел 3).

Таблица 1.19 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Ni

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\gamma$ La)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4,26$	при $>865$ °C [24]
( $\beta$ La)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5,303$	при $>310$ °C [24]
( $\alpha$ La)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3,7740, c = 12,171$	при 25 °C [24]
(Ni)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5240$	при 25 °C [24]
LaNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>6</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 5,017, c = 3,987$	[6]
La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> , <i>R-3m</i>	-	[88]
La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	Pr <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> , <i>P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 5,0491(1), c = 32,642(1)$	[91]
		$a = 5,0518(8), c = 32,652(5)$	[85]
$\beta$ La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 5,056, c = 36,98$	литой [86]
$\alpha$ La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 5,053, c = 24,62$	при 800 °C [86]
		$a = 5,058, c = 24,71$	[6]
LaNi <sub>3</sub>	PuNi <sub>3</sub> , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 5,086, c = 25,01$	при 600 °C [86]
		$a = 5,083, c = 25,09$	[6]
La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> , <i>oS20-Cmca</i>	$a = 5,1138, b = 9,7316,$ $c = 7,9075$	[92]
La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub> , <i>tI46-I-42m</i>	$a = 7,355, c = 14,51$	[93]
LaNi	CrB, <i>oS8-Cmcm</i>	$a = 3,907(1), b = 10,810(1),$ $c = 4,396(1)$	[94]
		$a = 3,91, b = 10,80, c = 4,39$	[6]
La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> Th <sub>7</sub> , <i>hP20-P6<sub>3</sub>/mc</i>	$a = 10,14, c = 6,383$	[97]
		$a = 10,130(9), c = 6,462(6)$	[95]
La <sub>3</sub> Ni	Fe <sub>3</sub> C, <i>oP16-Pnma</i>	$a = 7,22, b = 10,24, c = 6,60$	[96]
		$a = 7,271(3), b = 10,243(4),$ $c = 6,647(3)$	[98]

### 1.1.5.3 Система Ce-Mn

В данной работе диаграмма состояния системы Mn-Ce (рис. 1.11) принята согласно термодинамическому моделированию [99], которое дает наиболее разумное описание

экспериментальных данных. Система Ce-Mn характеризуется отсутствием промежуточных фаз.

Система Ce-Mn впервые была исследована авторами [32], которые обнаружили узкий разрыв смешиваемости в жидкой фазе между 68 ат. % и 82 ат. % Mn. Однако существование разрыва смешиваемости не было подтверждено позже [100]. Следует отметить, что в богатой Mn области диаграммы отсутствуют экспериментальные данные, особенно в отношении растворимости Ce в ( $\beta$ Mn). В связи с этим, в более поздней оценке системы Ce-Mn авторы [101] утверждают, что, поскольку экспериментальных данных о растворимости нет, то можно предположить, что и растворимости нет. В результате температура метатектической реакции ( $\beta$ Mn)  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha$ Mn) + L составляет 727 °C, тогда как согласно [24, 99] намного ниже и составляет 625 °C. Кроме того, в работе [99], которая включает экспериментальные исследования (ДТА) в этой части системы, такого перехода при 727 °C не наблюдали. По этой причине более ранняя версия диаграммы [99] является более предпочтительной и принята в данной работе.

Таблица 1.20 – Инвариантные равновесия в системе La-Ni [85]

Инвариантное равновесие	Температура, К	Состав жидкой фазы, ат.% Ni
$L \rightleftharpoons \text{LaNi}_5 + (\text{Ni})$	1541	91,6
$L + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Ni}_{19}$	1276	65,6
$L + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7$	1247	64,3
$L + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{LaNi}_3$	1084	59,9
$L + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_{16}$	987	57,1
$L + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3$	961	56,5
$L \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3 + \text{LaNi}$	948	54,8
$L \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{LaNi}$	790	34,9
$L \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_3 + \text{La}_3\text{Ni}$	803	25,2
$L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Ni}$	798	20,1

Растворимость Mn в ( $\delta$ Ce) и ( $\gamma$ Ce) рассчитана как 5,3 и 1,4 ат. % при 638 °C [99]. Максимальная растворимость Ce в ( $\delta$ Mn), ( $\gamma$ Mn), ( $\beta$ Mn) рассчитана как 2, 9, 3,2 и 2,8 ат.%, соответственно [99]. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы

Ce-Mn приведены в таблице 1.21. В таблице 1.22 представлены все инвариантные равновесия в системе Ce-Mn.

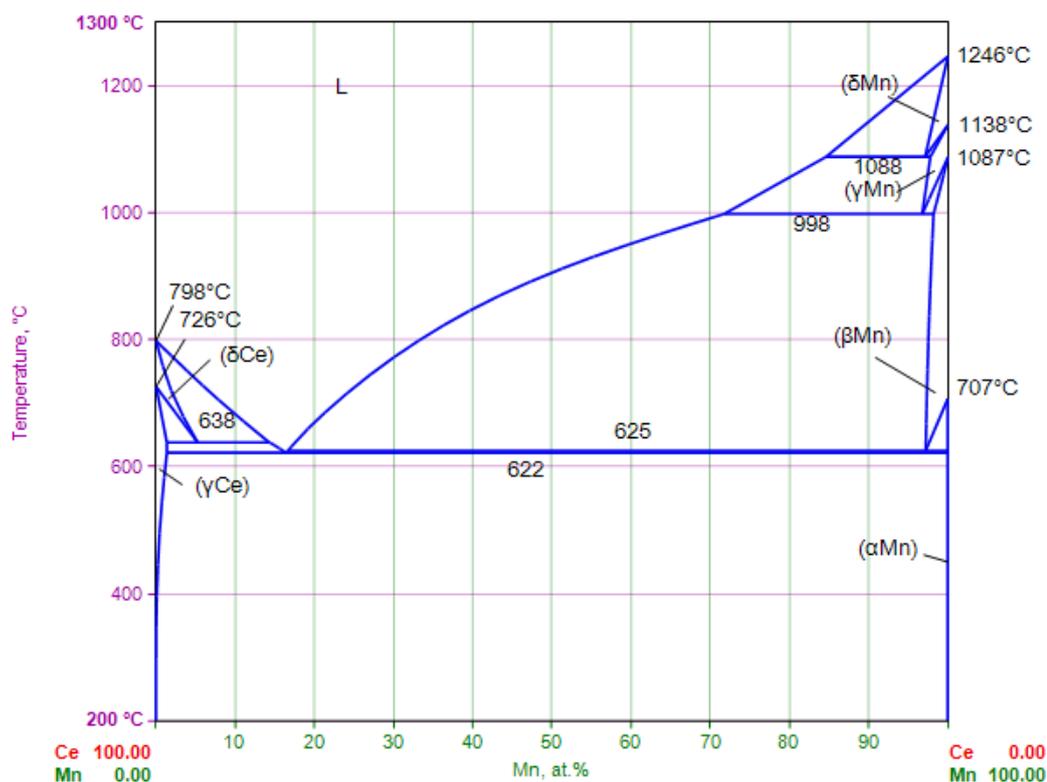


Рисунок 1.11 – Диаграмма состояния системы Ce-Mn [99]

В системе Mn-Ce присутствует эвтектика при 622 °C и 16,4 ат.% Mn, а также четыре метатектические реакции:  $(\delta\text{Ce}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + L$ ,  $(\beta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Mn}) + L$ ,  $(\gamma\text{Mn}) \rightleftharpoons (\beta\text{Mn}) + L$  и  $(\delta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Mn}) + L$  при 638, 625, 998 и 1088 °C, соответственно.

Таблица 1.21 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ce-Mn

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\delta\text{Ce}$ )	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,12$	при $>726$ °C [24]
( $\gamma\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,1610$	при $>61$ °C [24]
( $\beta\text{Ce}$ )	$\alpha\text{La}$ , $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C [24]
( $\alpha\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 4,85$	при $<-177$ °C [24]
( $\delta\text{Mn}$ )	W, $cI2-Im-3m$	$a = 3,080$	при $>1138$ °C [24]
( $\gamma\text{Mn}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,860$	при $>1100$ °C [24]
( $\beta\text{Mn}$ )	( $\beta\text{Mn}$ ), $cP20-P4_132$	$a = 6,3152$	при $>727$ °C [24]
( $\alpha\text{Mn}$ )	( $\alpha\text{Mn}$ ), $cI58-I-43m$	$a = 8,9126$	при 25 °C [24]

Таблица 1.22 – Инвариантные равновесия в системе Ce-Mn [99]

Инвариантное равновесие	T, °C	Состав, ат.% Mn		
$L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + (\alpha\text{Mn})$	622	16,4	1,5	100,0
$(\delta\text{Ce}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + L$	638	5,3	1,4	14,3
$(\beta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Mn}) + L$	625	97,2	100,0	16,6
$(\gamma\text{Mn}) \rightleftharpoons (\beta\text{Mn}) + L$	998	96,8	98,2	71,7
$(\delta\text{Mn}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Mn}) + L$	1088	97,1	97,8	84,6

#### 1.1.5.4 Система Ce-Co

В данной работе диаграмма состояния системы Co-Ce (рис. 1.3) принята согласно термодинамическому моделированию [102], которое наилучшим образом согласуется с известными экспериментальными данными. Система Co-Ce характеризуется наличием семи интерметаллических соединений:  $\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$ ,  $\text{Co}_5\text{Ce}$ ,  $\text{Co}_{19}\text{Ce}_5$ ,  $\text{Co}_7\text{Ce}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{Ce}$ ,  $\text{Co}_2\text{Ce}$  и  $\text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$ . Только фаза  $\text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$  плавится конгруэнтно при температуре 440 °C, тогда как остальные шесть соединений образуются по перитектическим реакциям  $L + (\gamma\text{Co}) \rightleftharpoons \text{Co}_{17}\text{Ce}_2$ ,  $L + \text{Co}_{17}\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_5\text{Ce}$ ,  $L + \text{Co}_5\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Co}_{19}\text{Ce}_2$ ,  $L + \text{Co}_{19}\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_7\text{Ce}_2$ ,  $L + \text{Co}_7\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{Ce}$  и  $L + \text{Co}_3\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Ce}$  при температурах 1483, 1468, 1414, 1397, 1354 и 1309, соответственно. Все инвариантные равновесия в этой системе представлены в таблице 1.23. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Co-Ce приведены в таблице 1.24.

Соединения  $\text{Co}_5\text{Ce}$  и  $\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$  имеют небольшие области гомогенности при высокой температуре. При 750 °C фаза  $\text{Co}_5\text{Ce}$  распадается на  $\text{Co}_{19}\text{Ce}_5$  и  $\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$  по эвтектоидной реакции  $\text{Co}_5\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Co}_{19}\text{Ce}_2 + \text{Co}_{17}\text{Ce}_2$  [102]. Соединение  $\text{Co}_7\text{Ce}_2$  существует в двух полиморфных модификаций: ромбоэдрической структуре типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  (высокотемпературная модификация) и гексагональной структуре типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  (низкотемпературная модификация). Соединение  $\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$  также существует в двух полиморфных модификациях, но в отличие от  $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ , высокотемпературная модификация ( $\beta\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$ ) имеет гексагональный тип структуры  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , тогда как низкотемпературная модификация ( $\alpha\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$ ) имеет ромбоэдрический тип структуры

Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> [103]. Однако температура превращения точно не установлена. Согласно [103] ромбоэдрическая структура типа Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> наблюдается после отжига ниже 850 °С, а гексагональная структура типа Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> после отжига выше 1150 °С. В [102] было также обнаружено, что добавка Fe стабилизирует ромбоэдрическую структуру Co<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub>.

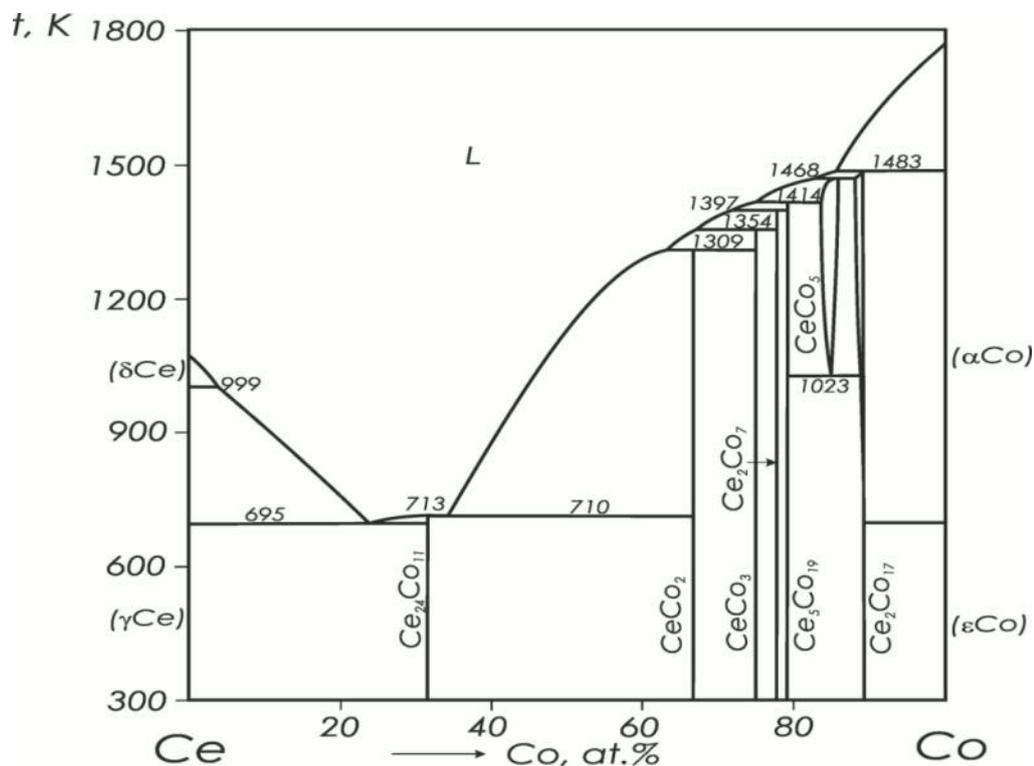


Рисунок 1.12 – Диаграмма состояния системы Ce-Co [102]

Таблица 1.23 – Инвариантные равновесия в системе Co-Ce [102]

Инвариантное равновесие	Температура, К	Состав жидкой фазы, ат.% Co
$L + (\delta\text{Ce}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce})$	999	3,7
$L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$	695	23,7
$L \rightleftharpoons \text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$	713	31,4
$L \rightleftharpoons \text{Co}_{11}\text{Ce}_{24} + \text{Co}_2\text{Ce}$	710	34,1
$L + \text{Co}_3\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Co}_2\text{Ce}$	1309	63,0
$L + \text{Co}_7\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_3\text{Ce}$	1354	66,9
$L + \text{Co}_{19}\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_7\text{Ce}_2$	1397	71,7
$L + \text{Co}_5\text{Ce} \rightleftharpoons \text{Co}_{19}\text{Ce}_2$	1414	74,6
$L + \text{Co}_{17}\text{Ce}_2 \rightleftharpoons \text{Co}_5\text{Ce}$	1468	83,0

$L + (\gamma\text{Co}) \rightleftharpoons \text{Co}_{17}\text{Ce}_2$	1483	85,6
--	------	------

Таблица 1.24 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Co-Ce

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\alpha$ Co)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5447$	при >422 °C [24]
( $\epsilon$ Co)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,5071, c = 4,0686$	при 25 °C [24]
( $\delta$ Ce)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4,12$	при >726 °C [24]
( $\gamma$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5,1610$	при >61 °C [24]
( $\beta$ Ce)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C [24]
( $\alpha$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 4,85$	при <-177 °C [24]
$\beta\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8,387, c = 8,130$	[103]
		$a = 8,371, c = 8,136$	1000 °C, 15 дней [81]
		$a = 8,378, c = 8,148$	богатая Ce сторона [82]
		$a = 8,40, c = 8,151$	богатая Co сторона [82]
$\alpha\text{Co}_{17}\text{Ce}_2$	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8,449, c = 12,434$	1050 °C, 65 ч [83]
Co <sub>5</sub> Ce	CaCu <sub>5</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 4,8756, c = 4,023$	[104]
		$a = 4,914, c = 4,026$	Co <sub>5,4</sub> Ce [105]
		$a = 4,9197, c = 4,029$	[106]
Co <sub>19</sub> Ce <sub>5</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> , <i>hR72-R-3m</i>	$a = 4,9475, c = 48,7434$	[107, 108]
$\beta\text{Co}_7\text{Ce}_2$	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 4,938, c = 36,501$	[82]
$\alpha\text{Co}_7\text{Ce}_2$	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4,949(2), c = 24,47(1)$	[109]
		$a = 4,946(3), c = 24,448(5)$	[110]
Co <sub>3</sub> Ce	PuNi <sub>3</sub> , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 4,990(2), c = 24,94(3)$	[105]
Co <sub>2</sub> Ce	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7,200$	[45]
		$a = 7,161$	[111]
		$a = 7,1462$	[112]
Co <sub>11</sub> Ce <sub>24</sub>	Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub> , <i>hP70-P6<sub>3</sub>/mc</i>	$a=9,587(3), c=21,825(10)$	[113]
		$a = 9,587(3), c = 21,84(1)$	[97]

В системе Ce-Co также присутствуют две эвтектики:  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Co}_{11}\text{Ce}_{24}$  с координатами 695 °C и 23,7 % (ат.) Co и  $L \rightleftharpoons \text{Co}_{11}\text{Ce}_{24} + \text{Co}_2\text{Ce}$  с координатами 710 °C и 34,1% (ат.) Co.

#### 1.1.5.5 Система Ce-Ni

В данной работе диаграмма состояния системы Ce-Ni принята согласно последней термодинамической оценке [114] и показана на рисунке 1.13. Система Ce-Ni характеризуется наличием шести интерметаллических соединений:  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$ , CeNi, CeNi<sub>2</sub>, CeNi<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> и CeNi<sub>5</sub>. Соединения CeNi, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> и CeNi<sub>5</sub> плавятся конгруэнтно, тогда как остальные образуются по перитектическим реакциям  $L + \text{CeNi}_3 \rightleftharpoons \text{CeNi}_2$ ,  $L + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{CeNi}_3$  и  $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Ni}_7$  при 811, 957 и 1076 °C, соответственно.

Только соединение CeNi<sub>5</sub> имеет область гомогенности, тогда как остальные соединения являются фазами постоянного состава. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы Ce-Ni приведены в таблице 1.25. Все инвариантные равновесия в этой системе представлены в таблице 1.26.

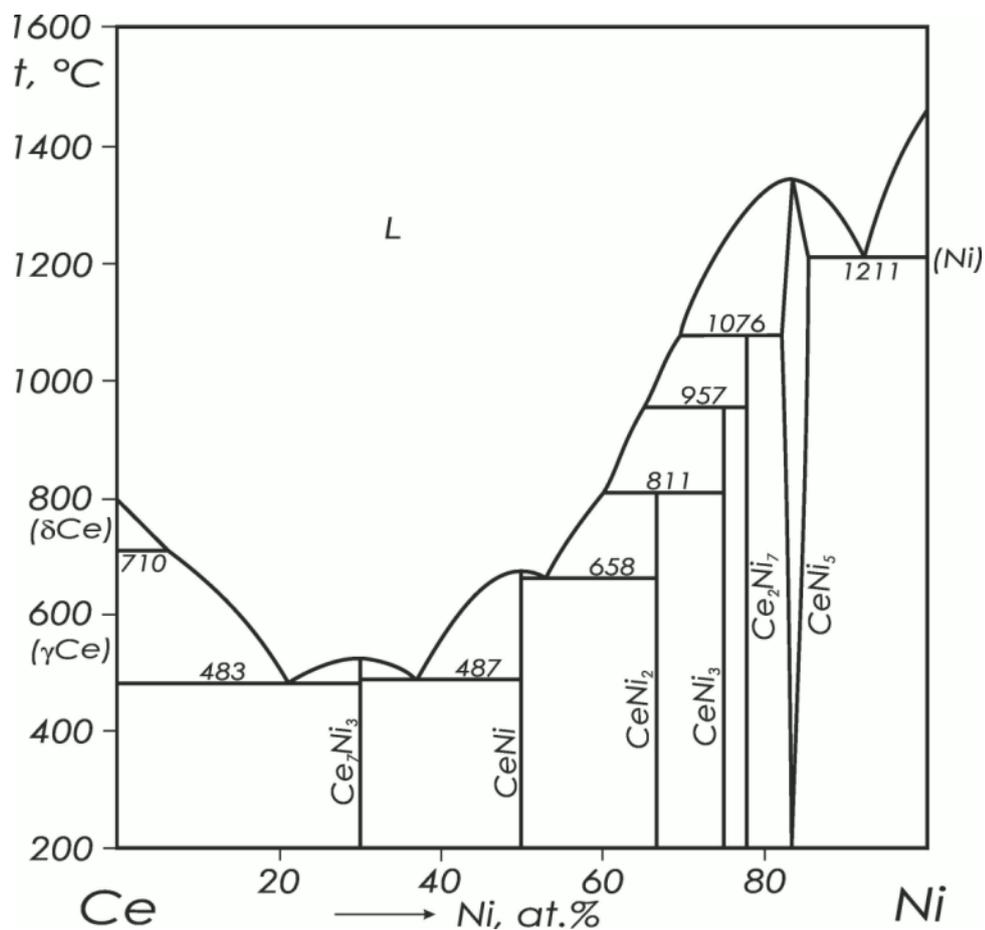


Рисунок 1.13 – Диаграмма состояния системы Ce-Ni [114]

Таблица 1.25 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ce-Ni

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечания
( $\delta\text{Ce}$ )	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,12$	при $>726$ °C [24]
( $\gamma\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,1610$	при $>61$ °C [24]
( $\beta\text{Ce}$ )	$\alpha\text{La}$ , $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,6810$ , $c = 11,857$	при 25 °C [24]
( $\alpha\text{Ce}$ )	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 4,85$	при $<-177$ °C [24]
(Ni)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,5240$	при 25 °C [24]
$\text{Ce}_7\text{Ni}_3$	$\text{Fe}_3\text{Th}_7$ , $hP20-P6_3mc$	$a = 9,926$ , $c = 6,311$ $a = 9,92(2)$ , $c = 6,33(2)$	[97] 450 °C, 2 месяца [115]
CeNi	CrB, $oS8-Cmcm$	$a = 3,788(1)$ , $b = 10,556(1)$ , $c = 4,366(1)$ $a = 3,794(5)$ , $b = 10,546(6)$ ,	[94] 873 K, 2 недели [116]

		$c = 4,367(4)$	
CeNi <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> Mg, <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7,2100$ $a = 7,194$	[112] 650 °C, 2 недели [16]
CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> , <i>hP24-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4,960, c = 16,56$ $a = 4,98(2), c = 16,54(6)$ $a = 4,945, c = 16,48$ $a = 4,964(2), c = 16,53(3)$ $a = 4,96461(8), c = 16,5213(3)$	[6] 940 °C, 72 ч [117] 700 °C [117] 1020 K, 240 ч [118] 900 °C, 2 недели [119]
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4,927, c = 24,45$ $a = 4,98(2), c = 24,52(8)$ $a = 4,905, c = 24,38$ $a = 4,94131(3), c = 24,5136(2)$	[6] 940 °C, 72 ч [81] 700 °C [86] 1073 K, 3 недели [90]
CeNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 4,882, c = 4,004$ $a = 4,887, c = 4,003$ $a = 4,860, c = 3,996$ $a = 4,916, c = 4,010$ $a = 4,885(1), c = 4,006(3)$ $a = 4,886(1), c = 4,001(1)$ $a = 4,885(2), c = 3,997(1)$	[120] [16] [15] CeNi <sub>5,2</sub> [55] при 800 °C [121] литой Ni <sub>0,95</sub> Ce <sub>0,05</sub> [122] литой Ni <sub>0,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> [122]

Таблица 1.26 – Инвариантные равновесия в системе Ce-Ni [114]

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав, ат.% Ni		
$(\delta\text{Ce}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{L}$	710	0,6	0,0	6,2
$\text{L} \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$	483	21,0	0,0	30,0
$\text{L} \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$	487	36,9	30,0	50,0
$\text{L} \rightleftharpoons \text{CeNi} + \text{CeNi}_2$	658	53,1	50,0	66,7
$\text{L} + \text{CeNi}_3 \rightleftharpoons \text{CeNi}_2$	811	60,3	75,0	66,7
$\text{L} + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{CeNi}_3$	957	65,1	77,8	75,0
$\text{L} + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Ni}_7$	1076	71,0	82,6	77,8
$\text{L} \rightleftharpoons \text{CeNi}_5 + (\text{Ni})$	1211	92,2	85,6	1,0

В системе Ce-Ni также присутствуют четыре эвтектики:  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$  с координатами 483 °С и 21,0 % (ат.) Ni,  $L \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$  с координатами 487 °С и 36,9 % (ат.) Ni,  $L \rightleftharpoons \text{CeNi} + \text{CeNi}_2$  с координатами 658 °С и 53,1 % (ат.) Ni и  $L \rightleftharpoons \text{CeNi}_5 + (\text{Ni})$  с координатами 1211 °С и 92,2 % (ат.) Ni. Однако, следует отметить, что состав эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ , по данным разных авторов, находится в интервале 33,0-38,5 ат. % Ni. Согласно оценке [114], принятой в данной работе, состав этой эвтектики составляет 36,9 ат.% Ni, тогда как согласно экспериментальным работам – 33,0 ат.% Ni [39, 123, 124], 34,4 ат.% Ni [125] и 38,5 ат.% Ni [126]. Поэтому в данной работе проведена проверка состава эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$  (см. Раздел 3).

Следует также отметить, что в данной работе, в ходе исследования трехкомпонентной системы Fe-Ni-Ce нами обнаружено новое соединение  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , которое образуется по перитектической реакции  $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  при температуре 1123 °С (см. Раздел 3). Следовательно, соединение  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  должно образовываться по перитектической реакции  $L + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Ni}_7$ .

## 1.2 Диаграммы состояния трехкомпонентных систем

### 1.2.1 Система La-Fe-Co

Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Co-Fe ограничиваются одной работой [129], в которой методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 800 °С (до 20 ат. % La) и 400 °С (от 20 до 100 ат. % La) и построены фрагменты изотермических сечений при этих температурах (рис. 1.14). Было указано на наличие в системе тройного соединения  $(\text{Co,Fe})_{17-x}\text{La}_2$  (структурный тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $R\text{-}3m$ ,  $a = 8.524$ ,  $c = 12.37 \text{ \AA}$ ), которое имеет некоторую область гомогенности 17-22 ат. % Fe [129]. Однако температура и характер образования тройного соединения не установлены. Данные о кристаллизации сплавов также отсутствуют. Также показано, что соединение  $\text{Co}_{13}\text{La}$  имеет широкую область гомогенности при температуре 800 °С и растворяет порядка 30 ат. % Fe [129].

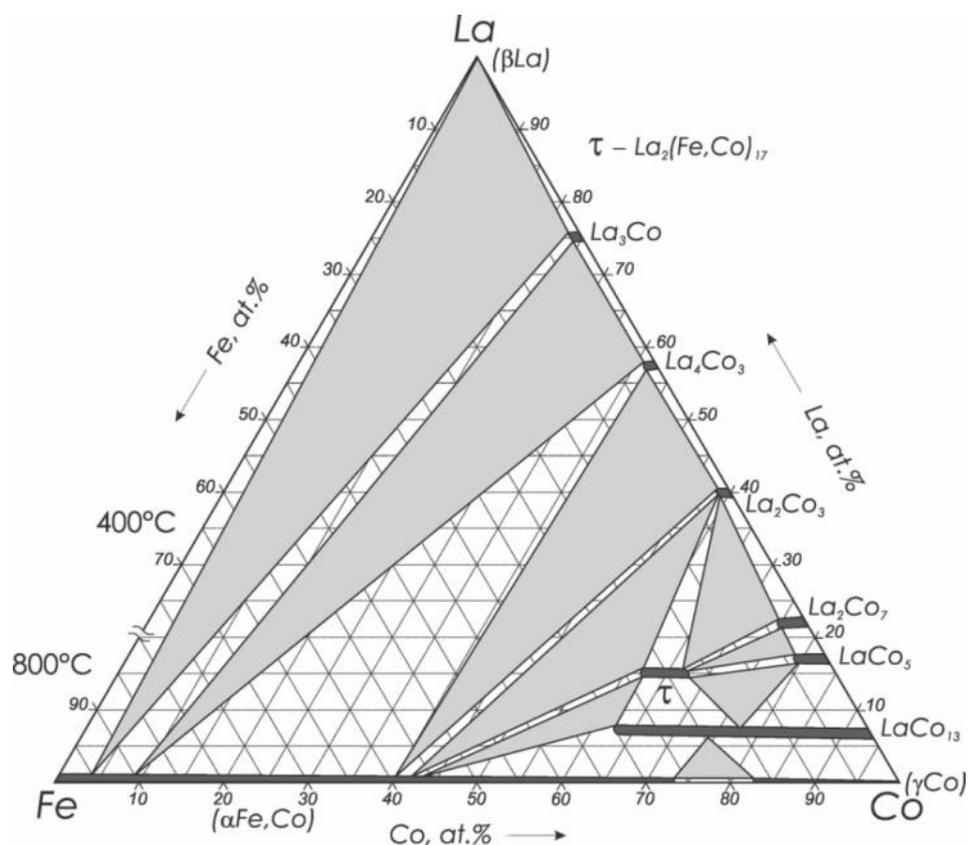


Рисунок 1.14 – Изотермические сечения системы La-Fe-Co при 800 °C (до 20 ат. % La) и 400 °C (от 20 до 100 ат. % La) [129]

Следует отметить, что бинарные соединения состава  $R_2X_{17}$  со структурами типа  $Th_2Zn_{17}$  и/или  $Th_2Ni_{17}$  образуются в бинарных системах  $R-\{Fe, Co\}$ , за исключением бинарных систем с лантаном La-Co и La-Fe, в которых такие соединения отсутствуют. Образование такого аналога в тройной системе La-Fe-Co свидетельствует о том, что электронная концентрация, необходимая для образования соединения  $R_2X_{17}$  с лантаном, достигается только при его взаимодействии со смесью Fe и Co.

### 1.2.2 Система La-Fe-Ni

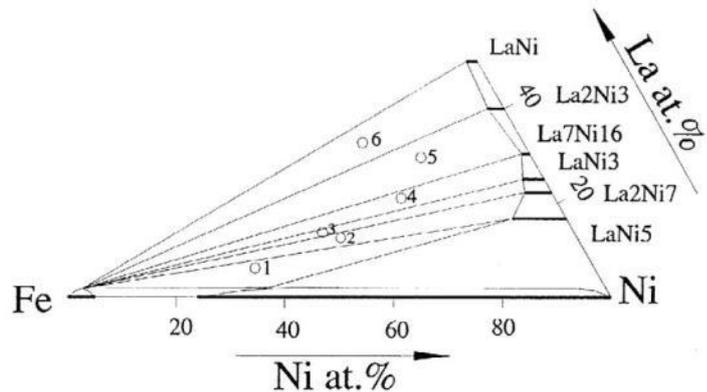
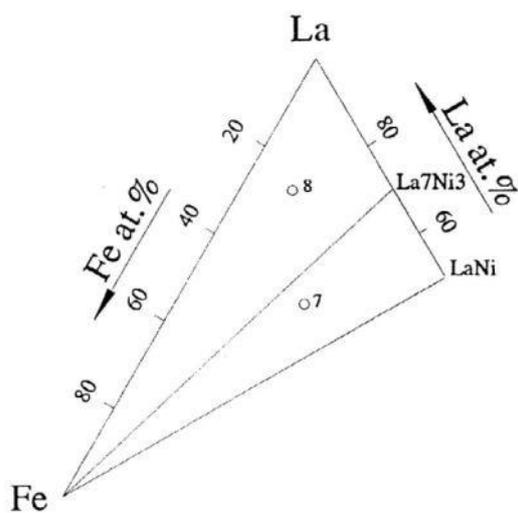
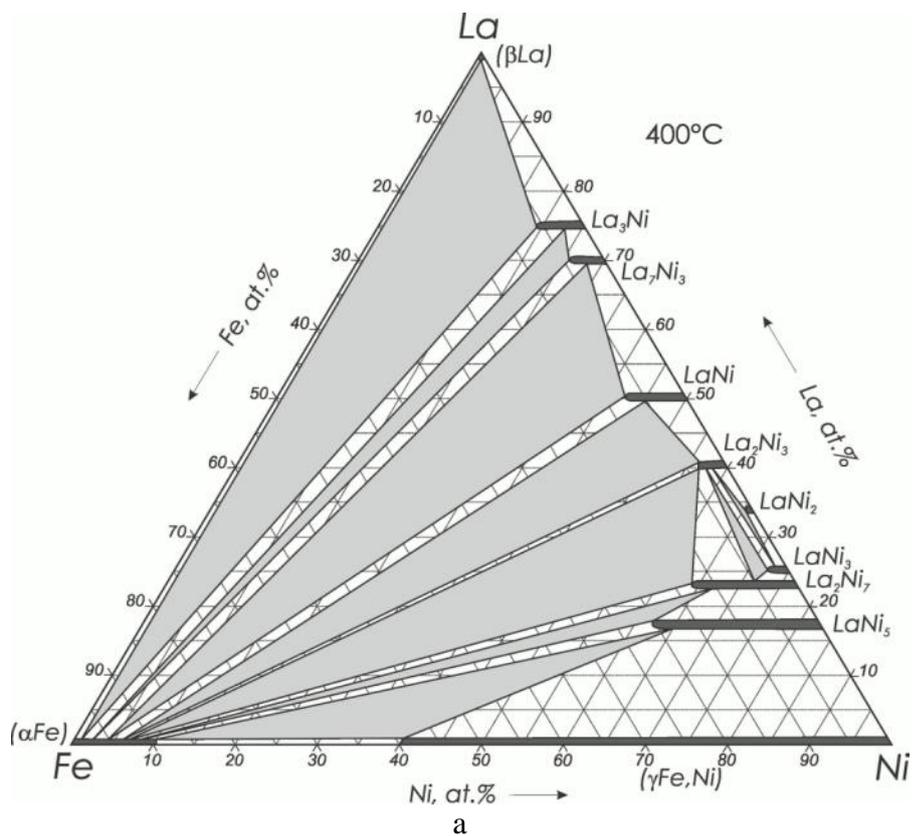
Первое экспериментальное исследование системы Fe-La-Ni проведено в работе [130], в которой методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 400 °C и построено изотермическое сечение при этой температуре во всей области концентраций (рис. 1.15). Обнаружено новое бинарное соединение  $La_7Ni_3$ . Растворимость Fe в  $LaNi_5$ ,  $La_2Ni_7$ ,  $LaNi$  и  $La_3Ni$  определена как 21, 13, 5 и 5 ат. %, соответственно. Тройных соединений не обнаружено. Следует отметить, что соединение  $La_5Ni_{19}$  не было найдено в работе [130]. Эта фаза была найдена позже в работе [87]. Кроме того, соединение  $LaNi_2$  позже идентифицировано как  $La_7Ni_{16}$  [131].

В работе [132] исследованы фазовые равновесия в системе Fe-Ni-16,7 ат.% La с помощью порошковой рентгенографии и дифференциального термического анализа и построено политермическое сечение по изоконцентрате 16,7 ат.% La. Найдено новое тройное соединение  $\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{La}$  с гексагональной структурой и параметрами решетки  $a = 5,097$  (5),  $c = 8,255$  (6), которое, однако, не наблюдали в [130] и которое не было подтверждено позднее в работе [131].

Фазовые равновесия в системе La-Ni-Fe также исследованы в работе [131] с использованием методов порошковой рентгенографии, дифференциального термического анализа, оптической микроскопии и сканирующей электронной микроскопии. Предложены частичные изотермические сечения системы при 400 °C (в богатой La области) и при 550 °C (в богатой Ni области) (рис. 1.15). При температуре 550 °C растворимость Fe в  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  и  $\text{LaNi}$  составляет около 10, 5, 4, 1,5, 3 и 2 ат. %, соответственно. Растворимость La в ( $\alpha\text{Fe,Ni}$ ) и ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) составляет около 1,5 и 2 ат. % La, соответственно. Однако, следует отметить, что соединения  $\text{La}_3\text{Ni}$  и  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  не были обнаружены в этой работе

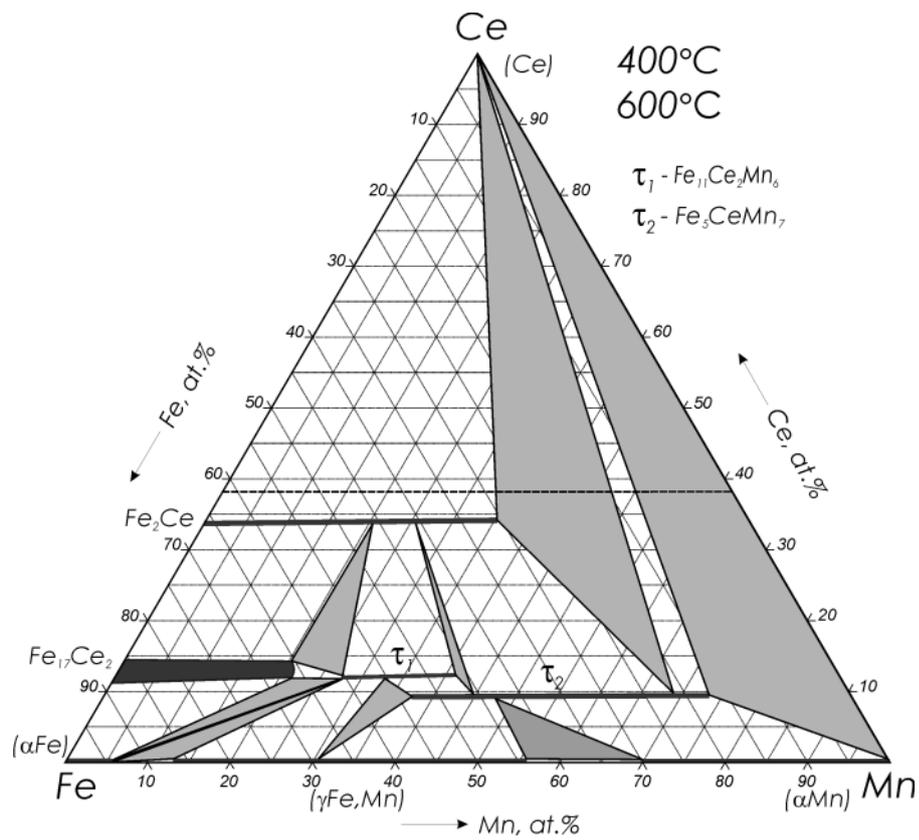
### 1.2.3 Система Ce-Mn-Fe

Диаграмма состояния системы Ce-Fe-Mn детально изучена в работах [107,133, 134, 135]. Первое экспериментальное исследование этой системы проведено в работе [135], где методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 600 °C (в области до 33,3 ат.% Ce) и при 400 °C (в области более 33, ат.% Ce) и предложены фрагменты изотермических сечений при этих температурах (рис. 1.16). Показано, что системе Ce-Fe-Mn образуются два тройных соединения  $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ) (структурный тип  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $hP38-P6_3/mmc$ , 194,  $a = 0.8502$ ,  $c = 0.8381$  нм [135]) и  $\text{Fe}_5\text{Mn}_7\text{Ce}$  ( $\tau_2$ ) (структурный тип  $\text{ThMn}_{12}$ ,  $tI26-I4/mmm$ , 139,  $a = 0.8564$ ,  $c = 0.4759$  нм [135]) (табл. 1.27).

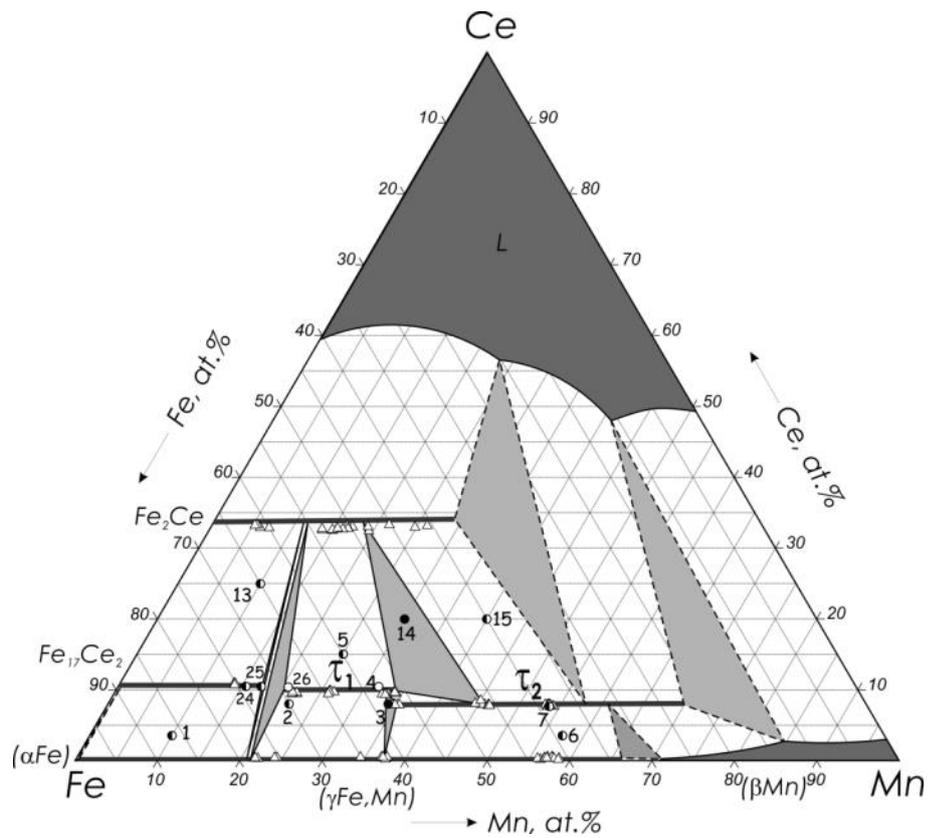


а – при 400 °С [134]; б – при 400 °С [135]; в – при 550 °С [131]

Рисунок 1.15 – Изотермические сечения системы La-Ni-Fe



а



б

а – при 600 °С (в области до 33,3 ат.% Ce) и при 400 °С (в области выше 33,3 ат.% Ce) [135];

б – при 900 °С во всей области концентраций [134]

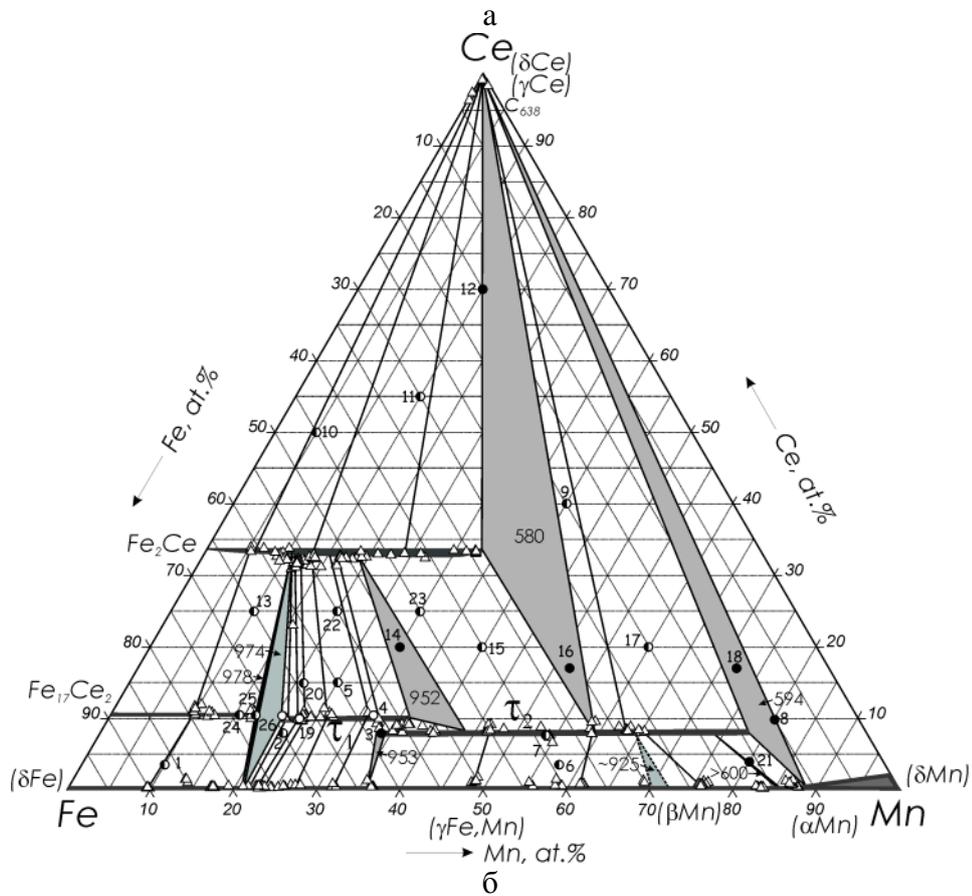
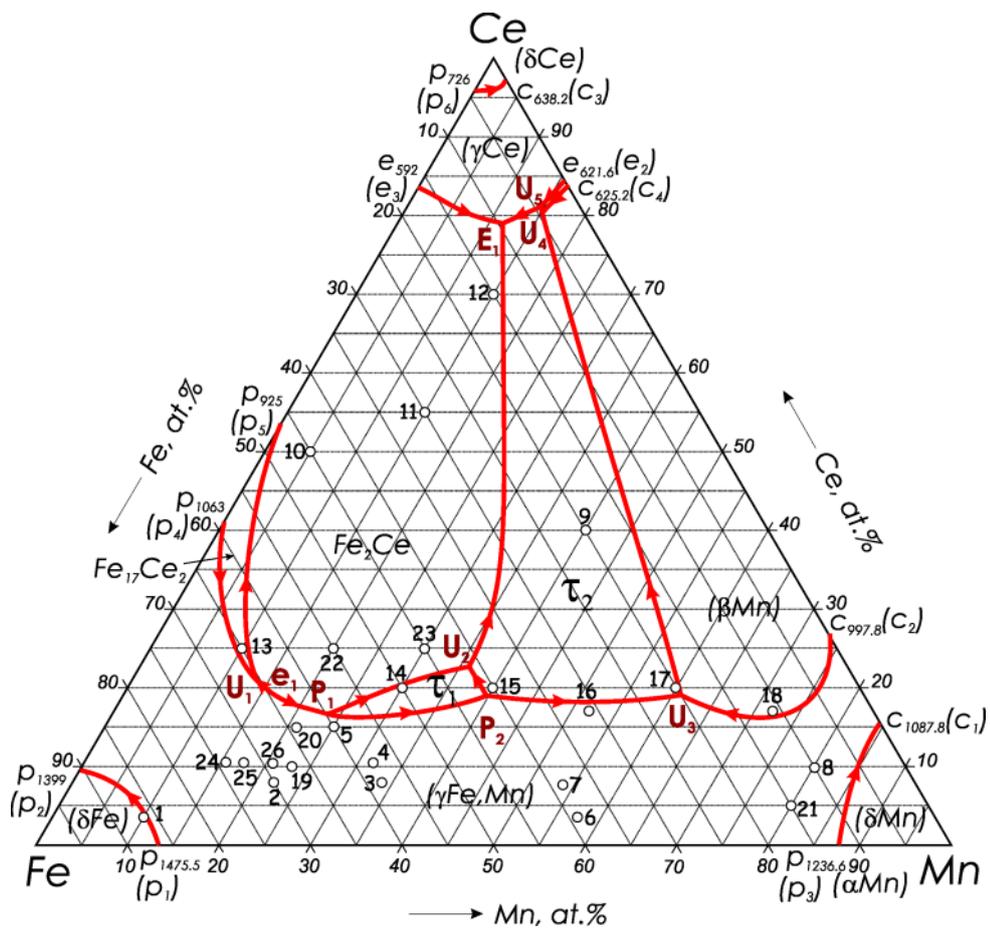
Рисунок 1.16 – Изотермические сечения системы Ce-Fe-Mn

Таблица 1.27 – Кристаллическая структура и параметры решетки тройных фаз системы Fe-Mn-Ce

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание
Fe <sub>11</sub> Mn <sub>6</sub> Ce <sub>2</sub>	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8,502, c = 8,381$	Fe <sub>9,4</sub> Mn <sub>7,6</sub> Ce <sub>2</sub> , 600 °C [135]
		$a = 8,480(1), c = 8,354(2)$	70Fe-19,5Mn-10,5Ce, литой [133]
		$a = 8,491(2), c = 8,365(2)$	Fe <sub>11</sub> Mn <sub>6</sub> Ce <sub>2</sub> , литой [133]
Fe <sub>5</sub> Mn <sub>7</sub> Ce	ThMn <sub>12</sub> , <i>tI26-I4/mmm</i>	$a = 8,506, c = 4,747$	Fe <sub>7,04</sub> Mn <sub>4,96</sub> Ce, 600 °C [135]
		$a = 8,564, c = 4,759$	Fe <sub>4,8</sub> Mn <sub>7,2</sub> Ce [135]
		$a = 8,573, c = 4,777$	Fe <sub>2,35</sub> Mn <sub>9,65</sub> Ce, 600 °C [135]
		$a = 8,518(2), c = 4,761(1)$	58Fe-34Mn-8Ce, литой [133]
		$a = 8,544(3), c = 4,760(3)$	Fe <sub>5</sub> Mn <sub>7</sub> Ce, литой [133]
		$a = 8,573(3), c = 4,763(2)$	10Fe-80Mn-10Ce, 550 °C [133]

Недавно в работах [133, 134] проведено детальное экспериментальное исследование фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Mn при кристаллизации и при температуре 900 °C во всей области концентраций с использованием методов дифференциального термического анализа, рентгеновского фазового анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа. Построены проекции поверхностей ликвидус, солидус, диаграммы плавкости [133], изотермическое сечение при 900 °C [134] и схема реакций при кристаллизации [133], которые показаны на рис. 1.16-1.18.

В [133] установлено, что тройные соединения Fe<sub>11</sub>Mn<sub>6</sub>Ce<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) и Fe<sub>5</sub>Mn<sub>7</sub>Ce ( $\tau_2$ ) образуются по перитектическим реакциям  $L + (\gamma\text{Fe},\text{Mn}) + \text{Fe}_2\text{Ce} \rightleftharpoons \tau_1$  и  $L + (\gamma\text{Fe}, \text{Mn}) + \tau_1 \rightleftharpoons \tau_2$  при 974 и 953 °C, соответственно, и демонстрируют широкие области гомогенности. Область гомогенности Fe<sub>11</sub>Mn<sub>6</sub>Ce<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) расположена вдоль изоконцентраты 10,5 ат.% Ce и простирается от 20 до 36 ат.% Mn при температуре солидус [133] и от 20 до 34 ат.% Mn при 900 °C [134]. Область гомогенности Fe<sub>5</sub>Mn<sub>7</sub>Ce ( $\tau_2$ ) расположена вдоль изоконцентраты 8 ат.% Ce и простирается от 35 до 78 ат.% Mn при температуре солидус и от 35 до ~70 ат.% Mn при 900 °C. Растворимость Mn в Fe<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>Ce при температуре солисус составляет 18 и 33 ат.%, соответственно. Координаты всех инвариантных равновесий в системе Ce-Fe-Mn приведены в таблице 1.28.



а – проекция поверхности ликвидус, б – проекция поверхности солидус;

○ – однофазный образец, ◐ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

Рисунок 1.17 – Диаграмма состояния системы Ce-Fe-Mn [133]

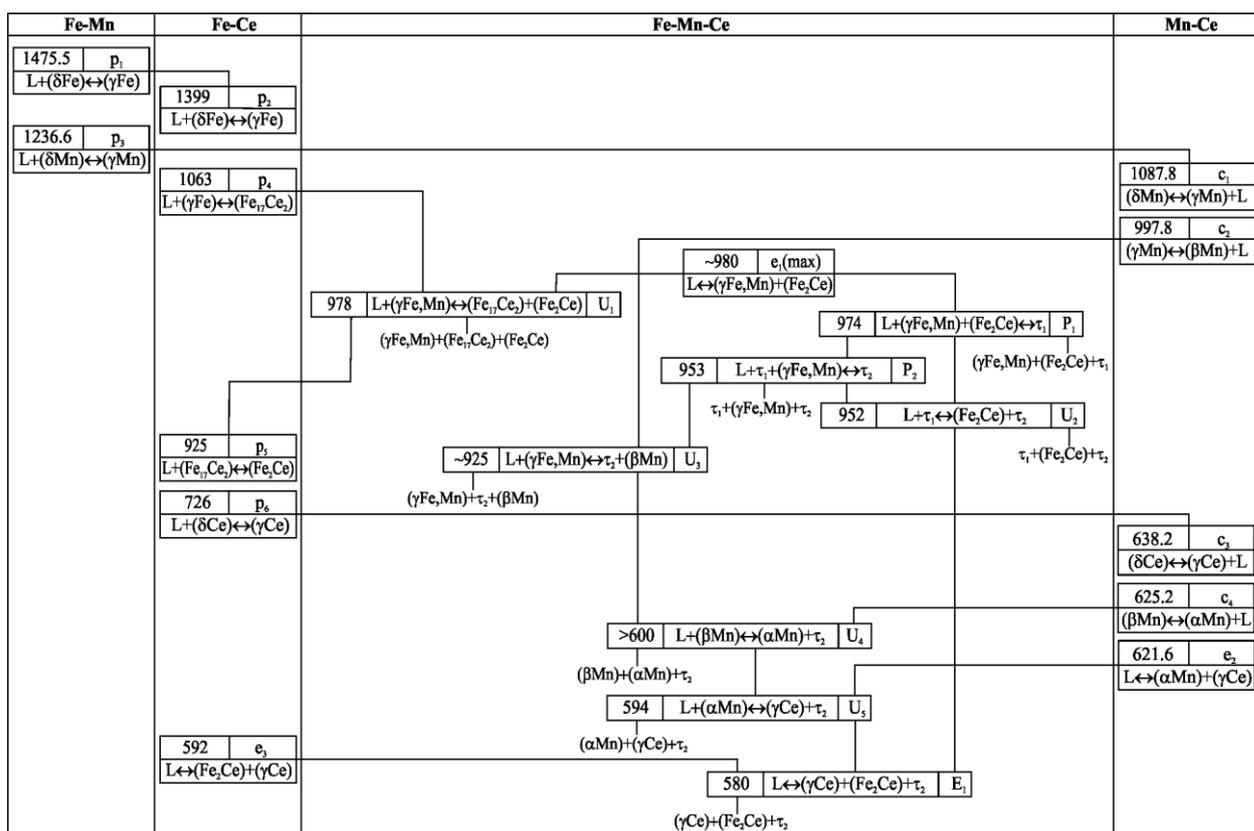


Рисунок 1.18 – Схема реакции системы Fe-Mn-Ce при кристаллизации [133]

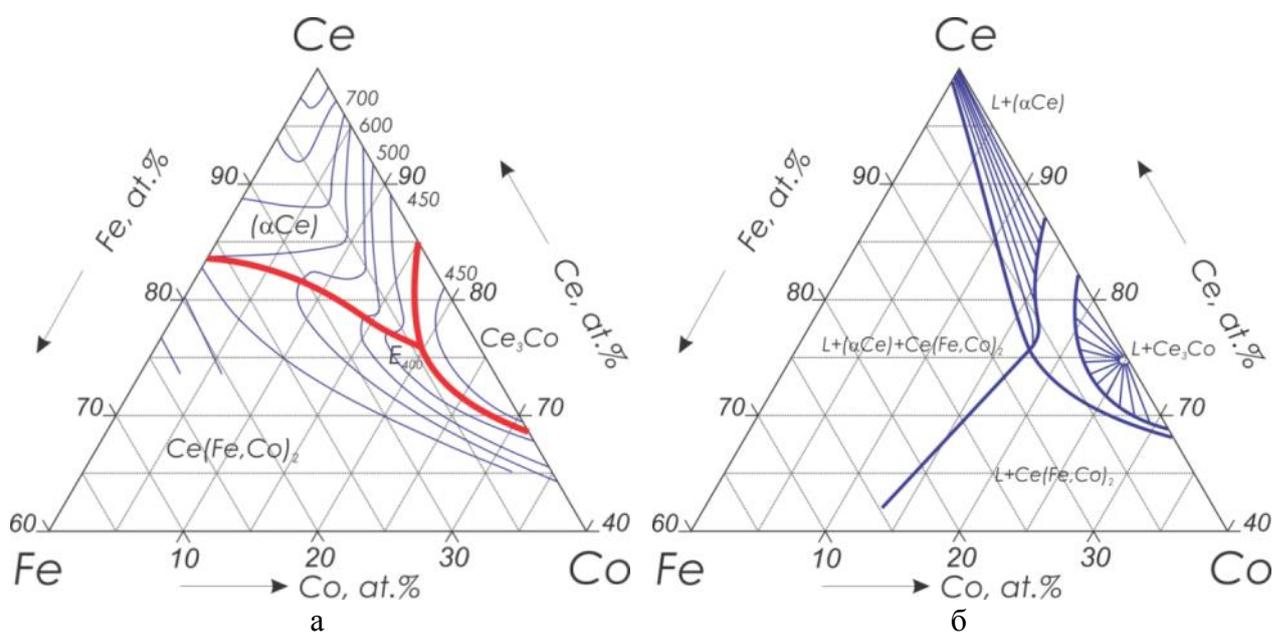
Таблица 1.28 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Mn-Ce [133]

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	T, °C	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Mn	Ce
e <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons Fe_2Ce + (\gamma Fe, Mn)$	~980	65	14,5	20,5
U <sub>1</sub>	$L + (\gamma Fe, Mn) \rightleftharpoons Fe_2Ce + \beta Fe_{17}Ce_2$	978	65	14	21
P <sub>1</sub>	$L + (\gamma Fe, Mn) + Fe_2Ce \rightleftharpoons \tau_1$	974	60	23,5	16,5
P <sub>2</sub>	$L + (\gamma Fe, Mn) + \tau_1 \rightleftharpoons \tau_2$	953	41,5	39,5	19
U <sub>2</sub>	$L + \tau_1 \rightleftharpoons \tau_2 + Fe_2Ce$	952	41,5	36	22,5
U <sub>3</sub>	$L + (\gamma Fe, Mn) \rightleftharpoons (\beta Mn) + \tau_2$	~925	20	61	19
U <sub>4</sub>	$L + (\beta Mn) \rightleftharpoons \tau_2 + (\alpha Mn)$	>600	4,5	15	80,5
U <sub>5</sub>	$L + (\alpha Mn) \rightleftharpoons \tau_2 + (\gamma Ce)$	594	4,5	14,5	81
E <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons \tau_2 + Fe_2Ce + (\gamma Ce)$	580	9,5	11,5	79

Однако данные о термодинамических свойствах тройных соединений полностью отсутствуют. Поэтому в данной работе проведено исследование энтальпии образования тройной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ) разного химического состава (см. Раздел 3).

### 1.2.4 Система Ce-Fe-Co

Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Ce-Co-Fe ограничиваются одной работой [136], в которой представлены лишь фрагменты проекции поверхности ликвидус и изотермического сечения при 450 °С (рис. 1.19) в области богатой церием, причем основанные на старых версиях ограничивающих бинарных систем. В работах [109, 112] сообщается об образовании непрерывных рядов твердых растворов  $\text{Ce}(\text{Co},\text{Fe})_2$  между соединениями  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeCo}_2$  и  $\text{Ce}_2(\text{Co},\text{Fe})_{17}$  между соединениями  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  и  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$ . В работе [109] установлено, что фаза  $\text{Ce}_2(\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x)_{17}$  при  $0,4 < x < 0,8$  ниже 820-880 °С распадается на  $(\gamma\text{Co},\text{Fe})$  и  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  по эвтектоидной реакции.



а – фрагмент проекции поверхности ликвидус,  
б – фрагмент изотермического сечения при 450 °С

Рисунок 1.19 – Диаграмма состояния системы Ce-Co-Fe в Ce угле [136]

### 1.2.5 Система Ce-Fe-Ni

Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Ce-Fe-Ni ограничиваются одной работой [137], в которой изучено 5 образцов системы при

700 °С и представлен фрагмент изотермического сечения при этой температуре (рис. 1.20). Система Ce-Fe-Ni характеризуется образованием непрерывного ряда твердого раствора  $Ce(Fe,Ni)_2$  между изоструктурными соединениями  $CeFe_2$  и  $CeNi_2$ , фазами Лавеса с кубической структурой типа  $MgCu_2$  [112, 137, 138]. В работе [139] сообщается о растворимости Fe в фазе  $CeNi_5$  до состава  $CeFeNi_4$ , а в работе [16] указана область гомогенности  $CeFe_xNi_{5-x}$  до  $x = 1,75$ . Согласно [137] растворимость Fe в фазах  $CeNi_5$ ,  $CeNi_3$  и  $Ce_2Ni_7$  при 700 °С составляет 19, 41 и 16 ат.%, соответственно.

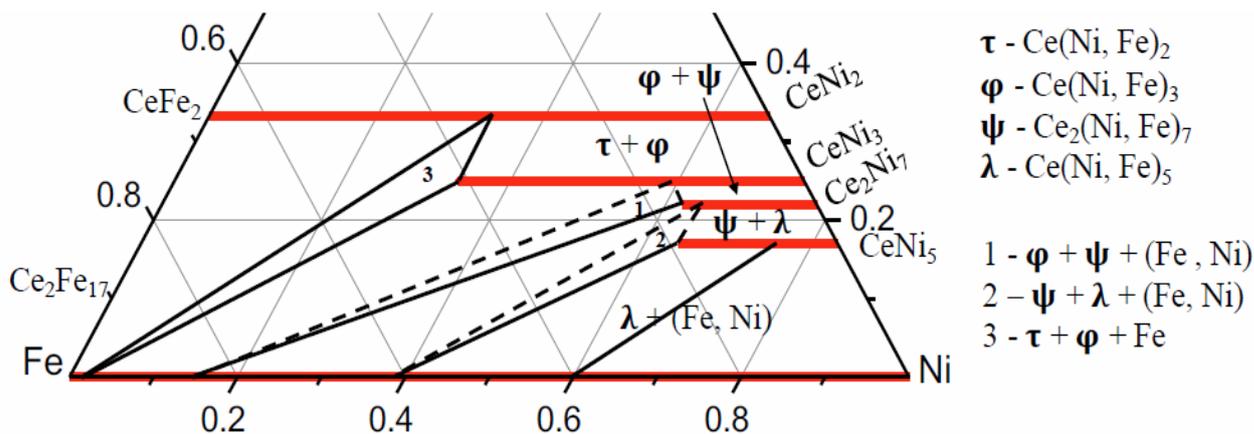


Рисунок 1.19 – Фрагмент изотермического сечения системы Ce-Fe-Ni при 700 °С [137]

### 1.2.6 Система La-Fe-C

Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Fe-C ограничиваются одной работой [140], в которой на основе МСА и РФА отожженных при 400 °С образцов представлено изотермическое сечение системы при 400 °С во всей области концентраций (рис. 1.20). В системе обнаружены два тройных соединения  $La_{10}Fe_3C_{14}$  и  $La_3Fe_{20}C$  при 400 °С. Однако характер и температура образования тройных соединений не установлены. Данные о кристаллизации сплавов также отсутствуют. Тройное соединение с составом  $La_{10}Fe_3C_{14}$  [140], по-видимому, соответствует составу  $La_{3,67}FeC_6$ , найденному в работах [141, 142]. В работе [141] соединение  $La_{3,67}FeC_6$  со структурой  $P6_3/m$  повторно исследовали с помощью рентгеноструктурного и микроструктурного анализов. Согласно [141] карбид  $La_{3,67}[Fe(C_2)_3]$  с максимально возможным содержанием La образует сверхструктуру с утроенной элементарной ячейкой вдоль оси  $c$  по сравнению с ранее заявленной кристаллической структурой. Соединение с предполагаемым составом  $La_3Fe_{20}C$  [140], по-видимому, идентично составу  $La_2Fe_{14}C$  [143]. В работах [143, 144] сообщается, что эта фаза имеет тетрагональную структуру  $P4_2/mnm$  со структурным типом  $Nd_2Fe_{14}B$ . Соединение  $La_2Fe_{14}C$ , вероятно, образуется в

твердом состоянии по перитектоидной реакции. Кристаллическая структура и параметры решетки тройных фаз системы La-C-Fe показаны в таблице 1.29.

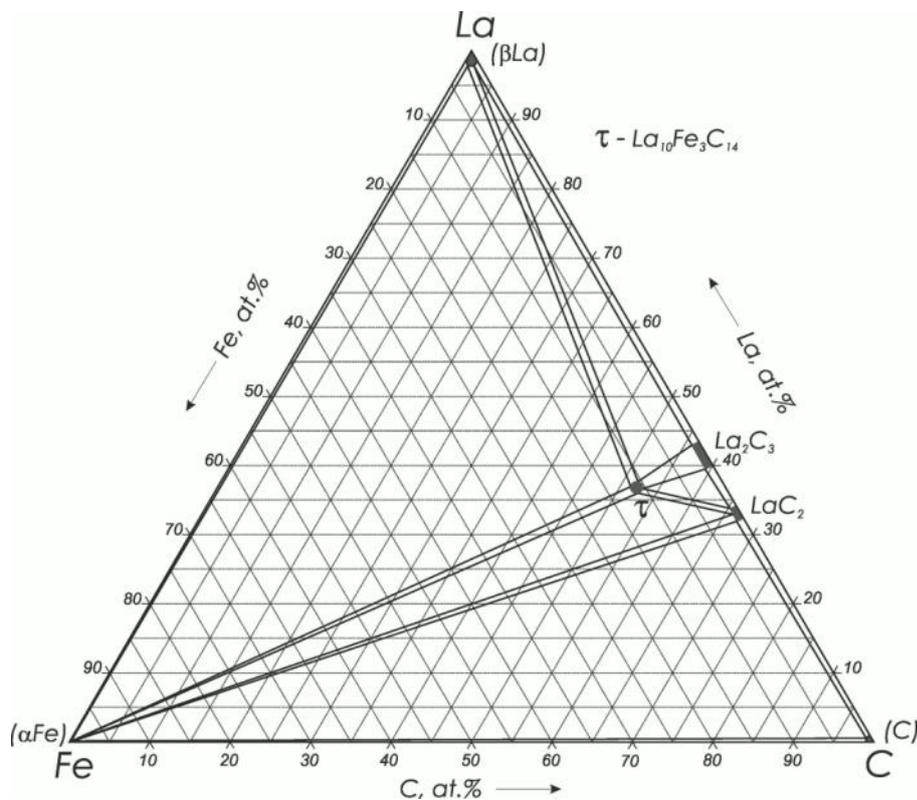


Рисунок 1.20 – Изотермическое сечение системы Fe-La-C при 400 °C [140, 145]

Таблица 1.29 – Кристаллическая структура и параметры решетки тройных фаз системы La-C-Fe

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Ссылка
La <sub>3,67</sub> FeC <sub>6</sub>	La <sub>3,67</sub> FeC <sub>6</sub> ,	$a = 8.783(1), c = 5.351(1)$	[142]
	<i>hP24-P6<sub>3</sub>/m</i>	$a = 8.7926(8), c = 16.0459(15)$	[141]
La <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> C	Nd <sub>2</sub> Fe <sub>14</sub> B, <i>tP68-P4<sub>2</sub>/mnm</i>	$a = 8.819(2), c = 12.142(6)$	[143]

### 1.2.7 Система Ce-Fe-C

Диаграмма состояния системы Ce-Fe-C детально изучена в работах [145, 146, 147]. В работе [147] представлен наиболее полный обзор литературных данных по этой системе. Первое экспериментальное исследование системы Ce-Fe-C проведено в работе [140], где методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 400 °C во

всей области концентраций и предложено изотермическое сечение при этой температуре (рис. 1.21). Обнаружено одно тройное соединение предполагаемого состава  $\text{Ce}_{10}\text{Fe}_3\text{C}_{17}$ .

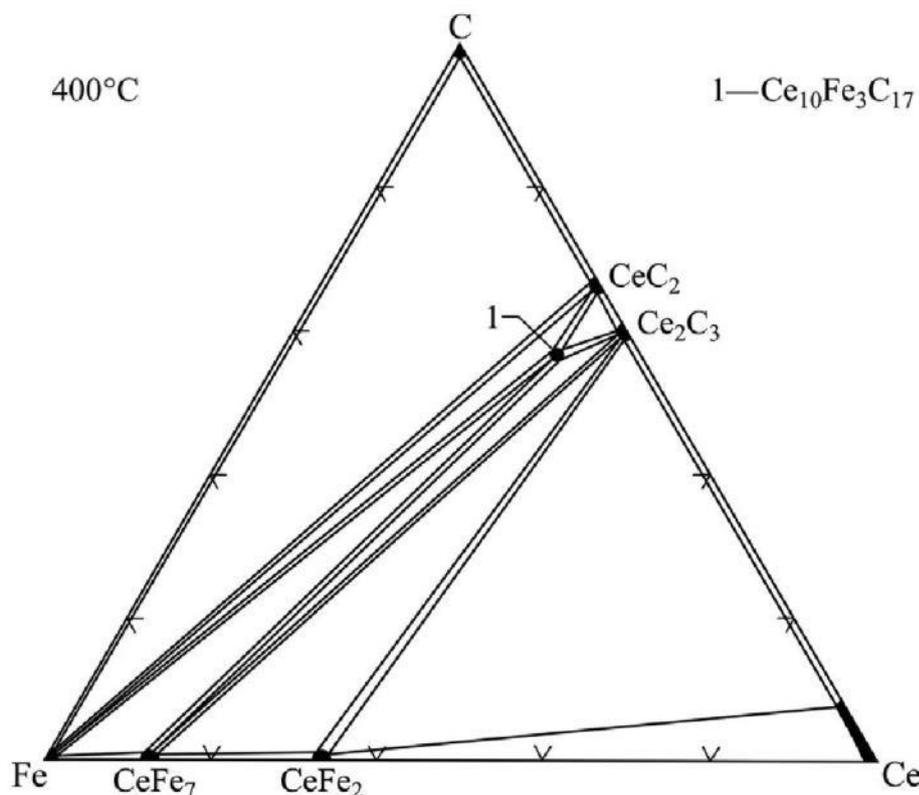
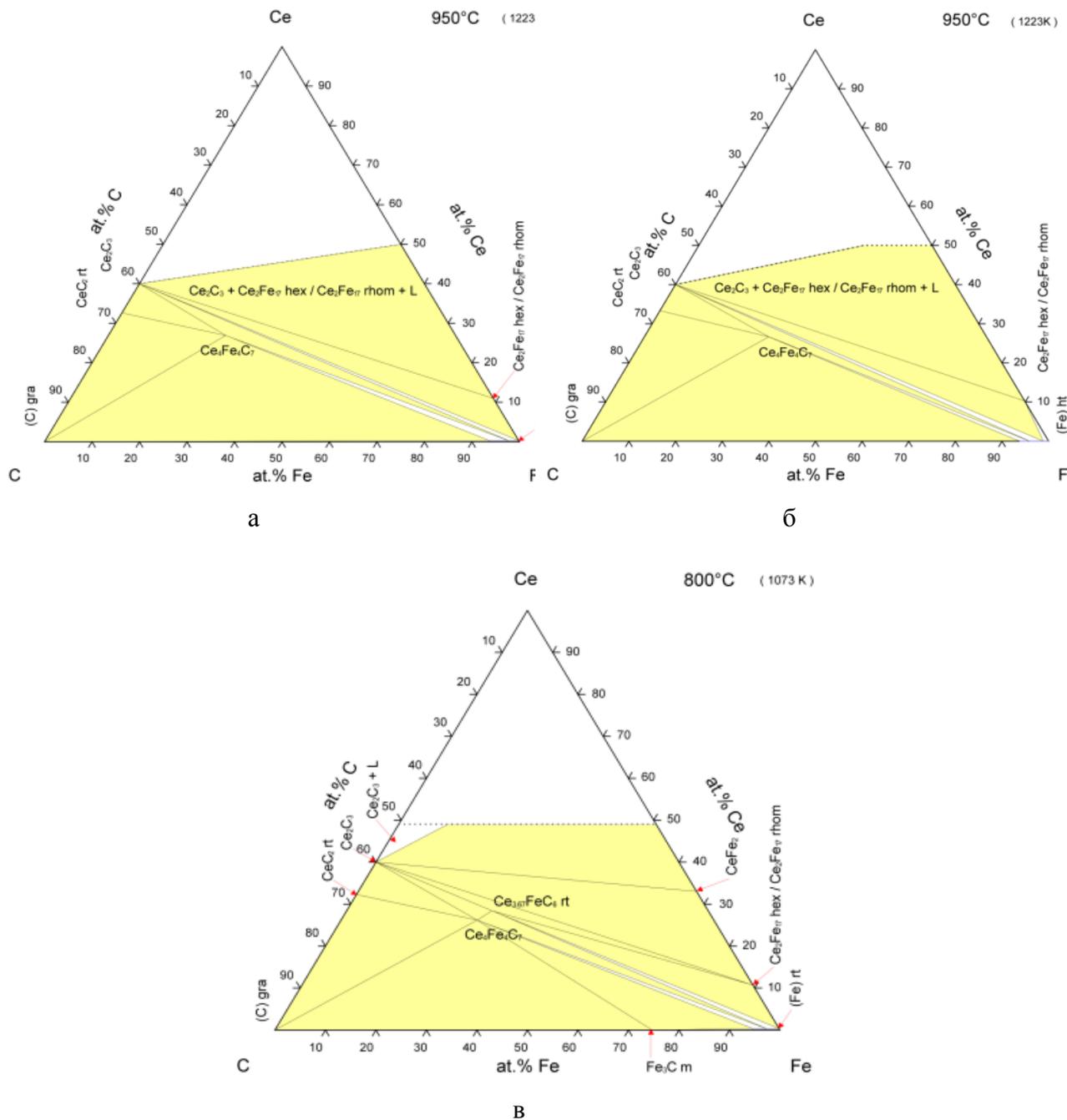


Рисунок 1.21 – Изотермическое сечение системы Fe-Ce-C при 400 °С [140, 145]

В работе [60] методами МСА и РФА изучены фазовые равновесия в системе Ce-Fe-C при кристаллизации и при 950 и 800 °С в области Fe-CeFe<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-C и построены фрагменты проекции поверхности ликвидус и изотермических сечений при 950 и 800 °С [60], которые приняты в обзоре [145] с учетом новых версий ограничивающих бинарных систем (рис. 1.22, 1.23 а, б). Однако температуры предлагаемых инвариантных реакций в [60, 145] не определены.

В работе [60] наблюдали два тройных соединения  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  ( $\tau_1$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$  ( $\tau_2$ ), которые образуются в твердом состоянии. Согласно [60] температура образования соединения  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  ( $\tau_1$ ) выше 950 °С, а тройное соединение  $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$  ( $\tau_2$ ) образуется при температуре между 950 и 800 °С. Состав тройного соединения  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  ( $\tau_1$ ) точно не установлен. В работе [148] состав  $\tau_1$  близок к составу  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , тогда как в работе [60] показано, что это соединение имеет состав  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ . Согласно [148], однако, соединения с меньшим количеством Fe, чем в  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , содержали  $\text{CeC}_2$  в качестве второй фазы. Состав этого тройного соединения также анализировали в работе [149]. Согласно [149] соотношение атомов в этой фазе следующее:  $\text{Ce} : \text{Fe} : \text{C} = 4,4 : 4 : 7,2$ . Видно, что

содержание Се в этой фазе согласно [149] несколько выше, чем в  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ . Некоторые атомы Fe в кристаллической решетке  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  замещены атомами Се.

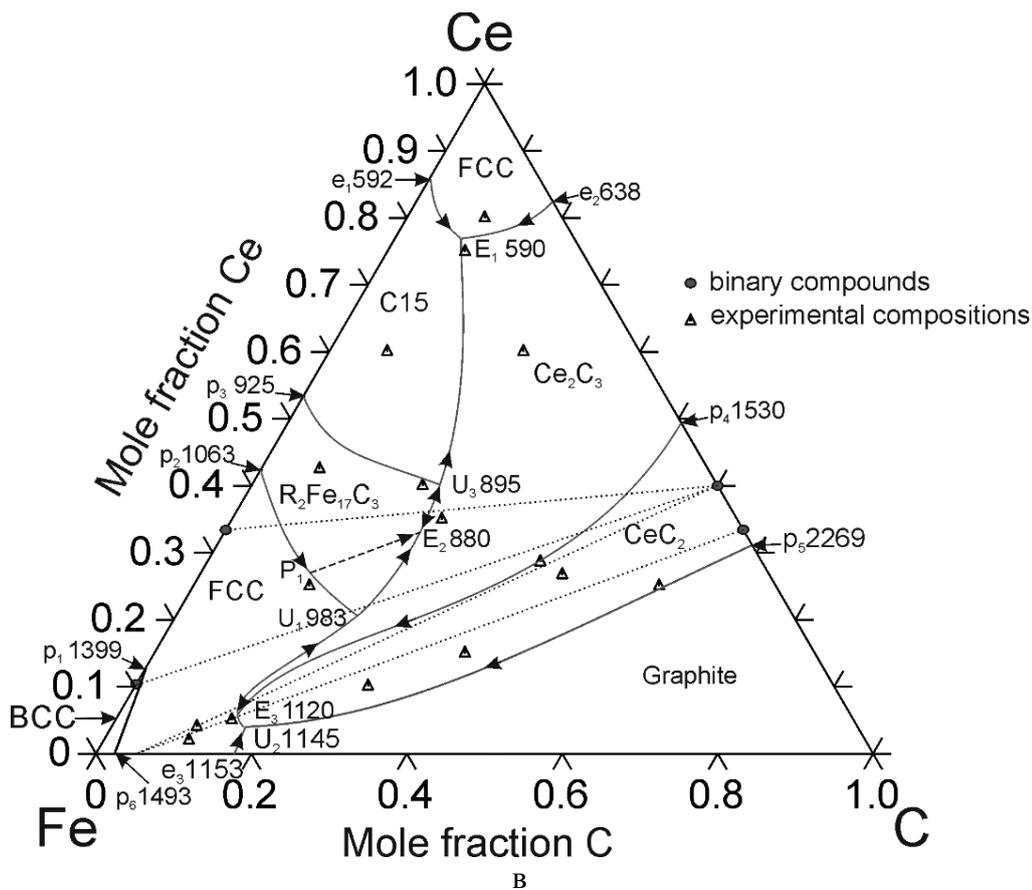
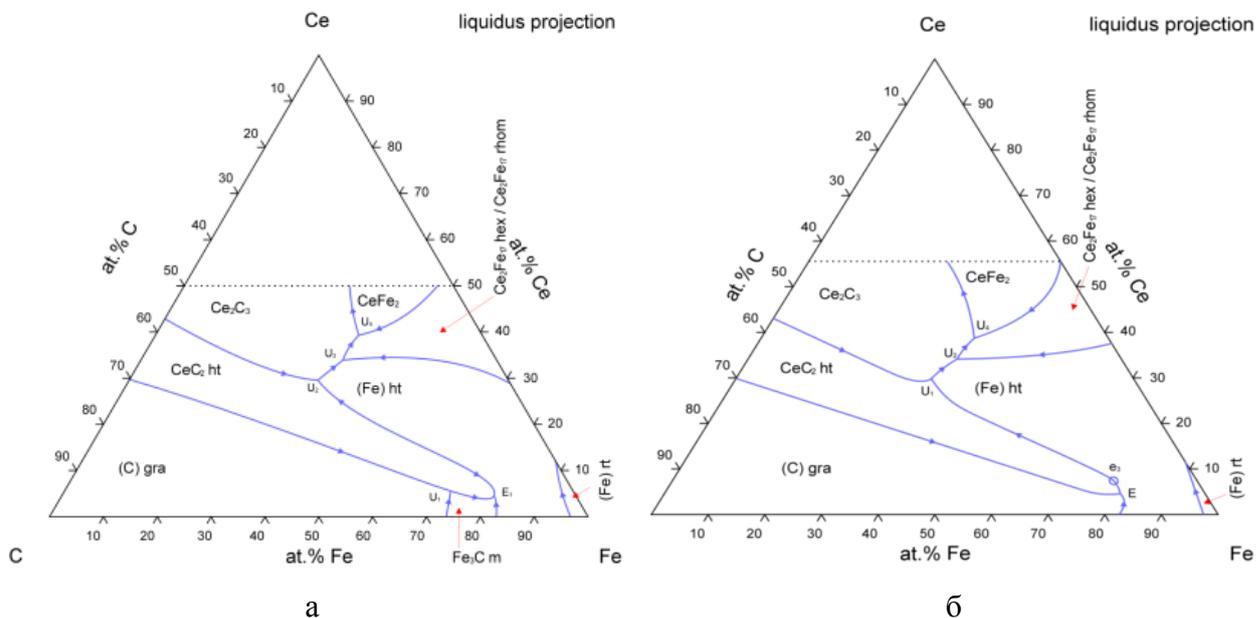


а – при 950 °С [60], б – при 950 °С [145], в – при 800 °С [145]

Рисунок 1.22 – Фрагменты изотермических сечений системы Fe-C-Ce

Тройное соединение с составом  $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$ , наблюдаемое в [60], по-видимому, соответствует составу  $\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$ , найденному в работе [143], хотя состав существенно отличается от предложенного в [60]. Соединение, представленное в [140] с предварительным составом  $\text{Ce}_{10}\text{Fe}_3\text{C}_{17}$ , также, по-видимому, идентично карбиду  $\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$

[143]. Основываясь на подобии  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  и  $\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$  можно предположить, что соединение  $\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$  вероятно также имеет прототип  $\text{La}_{3.67}[\text{Fe}(\text{C}_2)_3]$  [141].



а – в области Fe-Fe<sub>2</sub>Ce-Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-C [60], б – в области Fe-Fe<sub>2</sub>Ce-Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-C [146],

в – во всей области концентраций [59]

Рисунок 1.23 – Проекция поверхностей ликвидус и солидус (пунктирные линии) системы Fe-C-Ce

В работе [149] установлено, что углерод растворяется в  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  до состава  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}$  (структура типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ). В [150] синтезировали тройное соединение  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$ , которое, по-видимому, стабильно при комнатной температуре, но при повышении температуры  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  переходит в карбид  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$ . Соответствующая температура перитектоидной реакции образования  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  точно не известна. Кристаллическая структура и параметры решетки тройных соединений системы C-Ce-Fe показаны в таблице 1.30.

Недавно нами были изучены фазовые равновесия в системе Fe-Ce-C при кристаллизации с использованием методов DTA, XRD, SEM и EPMA [59]. По результатам исследований построены проекции поверхностей ликвидус и солидус этой системы во всей области концентраций (рис. 1.23 в). В таблице 1.31 представлены все инвариантные равновесия в системе C-Ce-Fe [59].

Таблица 1.30 – Кристаллическая структура и параметры решетки тройных фаз системы Ce-Fe-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание
$\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2\text{C}_x$	$\text{Pr}_2\text{Mn}_{17}\text{C}_{1.77}$ , $hR66-R-3m$	$a = 8.72, c = 12.64$	при $x = 2$ , 1170 К, неделя [151]
		$a = 8.73, c = 12.56$	при $x = 2,3$ [152]
		$a = 8.540, c = 12.424$	при $x = 1$ , 1100 °С, несколько недель [153]
		$a = 8.534, c = 12.436$	1170 К, 20-30 дней [144]
		$a = 8.74, c = 12.65$	при $x = 2,8$ [154]
$\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$	$tP^*$	$a = 7.22, c = 5.82$	$\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ , 800 °С, 300 ч [60]
$(\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6)$	$\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , $P-4m2$	$a = 7.231, c = 3.192$	$\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , 1050 °С [148]
$\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$	$hP^*$	$a = 8.647, c = 10.53$	$\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$ , 800 °С, 300 ч [60]
$(\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3)$	$\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ , $hP24-P6_3/m$	$a = 8.686, c = 5.309$	$\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$ , 800-1000 °С, 5-9 недель [143]
		$a = 8.7926(8)$ , $c = 16.0459(15)$	$\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ [141]
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $tP68-P4_2/mnm$	$a = 8.74, c = 11.85$	970 К, 0,5 ч [150]

Таблица 1.31 – Инвариантные равновесия в системе Ce-Fe-C [59]

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	T, °C
E <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons \text{FCC } (\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_2\text{C}_3 + \text{C15}$	590
E <sub>2</sub>	$L \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x + \text{Ce}_2\text{C}_3 + \text{C15}$	880
E <sub>3</sub>	$L \rightleftharpoons \text{FCC } (\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{C}_3 + \text{CeC}_2$	1120
U <sub>1</sub>	$L + \text{FCC } (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x + \text{Ce}_2\text{C}_3$	983
U <sub>2</sub>	$L + (\text{C}) \text{ graphite} \rightleftharpoons \text{FCC } (\gamma\text{Fe}) + \text{CeC}_2$	1145
U <sub>3</sub>	$L + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{C}_3 + \text{C15}$	895
P <sub>1</sub>	$L + \text{FCC } (\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x (\text{ht}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x (\text{rt})$	$893 \leq T \leq 1063$

### По обзору литературы были сделаны следующие выводы:

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

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

3. Для трехкомпонентной системы Fe-La-C построено только изотермическое сечение при 400 °С. В системе образуется тройное соединение  $La_{3,67}FeC_6$ , однако информация о способе и температуре его образования отсутствует. Данные о последовательности кристаллизационных процессов и соответствующих температурах в системе Fe-La-C также полностью отсутствуют.

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

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

6. Литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Co-Fe также ограничиваются одной работой, в которой изучены фазовые равновесия в системе при 800 °С (в области концентраций до 20 ат. % La) и при 400 °С (в области концентраций от 20 до 100 ат. % La) и построены лишь фрагменты изотермических сечений при этих температурах. В системе образуется тройное соединение  $(Co,Fe)_{17-x}La_2$ , однако температура и характер его образования не установлены. Данные о последовательности кристаллизационных процессов и соответствующих температурах в системе La-Co-Fe полностью отсутствуют.

7. Для системы La-Fe-Ni построены изотермические сечения при 400 °С во всей области концентраций и при 550 °С в богатой Ni области. Однако, соединение  $La_5Ni_{19}$  не было найдено в этих работах. Соединение  $La_3Ni$ , которое наблюдали в работе [129], не было найдено в работе [131]. Также построено политермическое сечение системы по изоконцентрате 16,7 ат.% La. Найдено новое тройное соединение  $Fe_2Ni_3La$ , которое, однако, больше нигде не наблюдали.

8. Полностью отсутствуют данные о термодинамических свойствах фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Ce}$ , а также тройной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  в системе Fe-Mn-Ce.

Исходя из этого сформулирована цель и конкретные задачи исследования, приведенные во введении.

## 2. Методы исследования

### 2.1 Приготовление сплавов

Для получения сплавов использовали исходные компоненты следующей чистоты:

- железо чистотой 99.9% (масс.);
- никель чистотой 99.9% (масс.);
- кобальт чистотой 99.9% (масс.);
- церий чистотой 99.8% (масс.);
- лантан чистотой 99.8% (масс.);
- углерод чистотой 99.8% (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 -  $3 \times 10^{-5}$  кг / м<sup>3</sup>), гетерированного расплавленным титаном. После того, как печь откачивали, ее несколько раз "промывали" аргоном и проводили плавку в среде аргона. Для получения гомогенных по составу сплавов, слитки 4-5 раз переворачивали и переплавляли. Вес слитков составлял 3-5 г. Потери веса при плавке контролировали взвешиванием на аналитических весах. Угар сплавов, как правило, не превышал 0,5%, поэтому состав образцов в большинстве случаев принимали согласно шихте. Состав некоторых сплавов определяли путем сканирования поверхности шлифа на электронном микроскопе.

### 2.2 Термообработка сплавов

Термообработку сплавов проводили в трубчатой печи Nabertherm RHTV 120/300/1700 с точностью  $\pm 3^\circ C$  в атмосфере аргона марки "А" ( $N_2$  - 0.01% (масс.),  $O_2$  - 0.003% (масс.), влага -  $3 \times 10^{-5}$  кг / м<sup>3</sup>). Образцы помещали в тигель  $Al_2O_3$ . После отжига некоторые образцы закаливали в масле.

Сплавы исследовали в литом и отожженном состояниях методами оптической (ОМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновского фазового анализа (РФА), дифференциального термического анализа (ДТА) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

### 2.3 Микроструктурные исследования (МСА)

Для установления последовательности процессов кристаллизации, положения кривых совместной кристаллизации фаз на диаграмме плавкости, определения структурных составляющих сплавов и количества фаз в литых и отожженных образцах использовали метод анализа микроструктуры металлографических шлифов. Для приготовления шлифов для микроструктурного анализа использовали шлифовально-полировальные машины (Struers Laborol-5). Образцы шлифовали на абразивной бумаге SiC различной зернистости, которую постепенно уменьшали, а затем на алмазных дисках с размером зерен от 9 до 1 мкм соответственно. Качество поверхности контролировали с помощью светового микроскопа Olympus-GX71F-5.

Микроструктуру сплавов исследовали методами оптической микроскопии (ОМ) с помощью оптического микроскопа Olympus-GX71F-5 и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопа TESCAN VEGA LMN с LaB6 катодом Oxford Instruments, AZtecEnergy. Микроструктуру изучали как в режиме вторичных электронов, так и в режиме отраженных электронов. В режиме отраженных электронов, когда фазы различаются по усредненному атомному весу, легкие фазы имеют черный цвет, а тяжелые – белый, что существенно помогает интерпретировать полученные результаты.

### 2.4 Рентгеновский фазовый анализ (РФА)

Метод рентгенофазового анализа (РФА) использовался для определения фазового состава сплавов (идентификации фаз). Исследования проводили как от шлифа так и от порошка с использованием многоцелевых рентгеновских дифрактометров Bruker AXS D8-Discover и Rigaku Ultima 4 в CuK $\alpha$  и CoK $\alpha$ - фильтрованных излучениях. Режим съемки при медном аноде составлял 40 кВ, ток 40 мА (Ni-монохроматор). Измерения проводились с использованием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве внутреннего стандарта для достижения лучшей точности в значениях 2theta. Параллельный пучок с расходимостью 0,03° формировался с помощью зеркала Gobel. Интенсивность отраженного пучка измеряли с помощью LYNXEYE позиционно-чувствительного детектора. Фазы идентифицировали путем сравнения экспериментальных рентгенограмм с известными или рассчитанными с использованием программных пакетов PowderCell [155] и WinXPow [156]. Параметры решетки рассчитывали с помощью программного обеспечения PowderCell и LATTIC на основе метода наименьших квадратов.

## 2.5 Дифференциальный термический анализ (ДТА)

Дифференциальный термический анализ (ДТА) применяли для определения температур фазовых превращений. Исследования проводились на установках DSC LABSYS и SETSYS evo Setaram в среде аргона марки "А" ( $N_2$  - 0.01% (масс.),  $O_2$  - 0.003% (масс.), влага -  $3 \times 10^{-5}$  кг / м<sup>3</sup>). Чистые металлы Sn (99.9995%), Al (99.995%), Ag (99.99%), Cu (99.999%), Ni (99.997%) и Pd (99.99%) были использованы для калибровки. ДТА эксперименты проводились в закрытом тигле  $Al_2O_3$  при непрерывном потоке аргона на литых и/или отожженных образцах. Скорость нагрева и охлаждения составляла преимущественно 5°C / мин. Масса образцов составляла 0,10-0,25 г. Температуру фазовых превращений определяли преимущественно по кривым нагрева. В случаях, когда температуру ликвидус не наблюдали на кривых нагрева, ее брали по кривым охлаждения. Температуру ликвидус на термических кривых нагрева вычисляли по вершине пика термического эффекта, на кривых охлаждения - до начала эффекта кристаллизации при отсутствии явных признаков переохлаждения. Температуры других эффектов определяли по точке начала появления теплового эффекта на дифференциальных термических кривых нагрева. Точность измерения температуры составляла  $\pm 1\%$ .

## 2.6 Калориметрические исследования

Стандартные энтальпии образования рассчитывались как разница между тепловыми эффектами чистых элементов и фаз с использованием высокотемпературного изопериболического Tian-Calvet калориметра AlexSys 1000 (Setaram, Франция). Этот прибор оснащен датчиком 3D Calvet, который обеспечивает высокую чувствительность и исключительную точность. Измерительная система состоит из двух трубок Inconel, которые помещаются в горячую зону печи. Трубку из кварцевого стекла, которая содержит ванну и газоочистные системы, вставляют в одну из трубок Inconel на стороне измерений, а другая сторона остается пустой (эталонная сторона).

После каждой серии экспериментов калориметр калибруется путем сбрасывания мелких кусочков 5 -10 мг,  $\alpha-Al_2O_3$  (из NIST) в пустой тигель. Приращение тепла между комнатной температурой и температурой внутри калориметра (800 °C) рассчитывалось из уравнения стандартного эталонного материала [National Ber]:

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

где

$$A = + 6,6253E + 07, B = -4,54238E + 06, C = -5,475599E + 04, D = + 2,574076E + 02,$$

$E = -8,57516E-02$ ,  $F = + 4,299063E-05$ ,  $G = -1,15192E-08$ ,  $H = + 1,26351E-12$ ,  
 $K = + 2,5819702E + 05$ .

Для расчета калибровочного коэффициента была выбрана серия из 3-7 сбросов  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (из NIST) в пустой тигель. Калибровочный коэффициент был рассчитан как 0,00447, 0,000452 Дж / мкВ / с для Ce, 0,00447, 0,00441 Дж / мкВ / с для Fe, Mn,  $Fe_{11}Mn_6Ce_2$  и бинарных сплавов, и 0,00455 Дж / мкВ / с для  $Fe_{12,6}Mn_{4,4}Ce_2$  и  $Fe_{13,1}Mn_{3,9}Ce_2$ . Результаты калибровки воспроизводимы в пределах  $\pm 0,69$ - $0,85\%$ . Дополнительные сбросы  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (из NIST) в пустой тигель были сделаны в конце серии экспериментов для проверки калибровки.

Калориметрические измерения проводили при  $T = 800$  °C. Растворение каждого образца в ванне с растворителем было завершено в течение примерно 1 часа. Программное обеспечение Calisto из Setaram, Франция, использовалось для записи выходных сигналов и обработки. Измерения проводили в защитной атмосфере Ar во избежание окисления.

Измерения калориметрических процессов проводили в тигле  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , который был вставлен в упомянутые выше кварцевые трубки. Ванну-растворитель выбирали следующим образом:

- Количество молей растворителя должно быть намного больше, чем количество молей растворенного вещества, так чтобы ванна-растворитель была близка к бесконечно разбавленному раствору даже после сброса всех образцов.

- Требуется быстрое и полное растворение образца (или стандарта).

- Чистый алюминий обладает достаточной растворимостью для железа и марганца и хорошей растворимостью для большинства редкоземельных элементов [157-159].

Следовательно, для настоящих измерений в качестве растворителя использовали чистый алюминий (99,995%). Масса растворителя составляла 15-20 г. Состав ванны в конце экспериментов был близок к чистому алюминию.

### 3 Экспериментальное исследование фазовых равновесий

#### 3.1 Двухкомпонентные системы

##### 3.1.1 Система La-Fe

Доступна лишь ограниченная исходная информация об экспериментальном исследовании диаграммы состояния системы La-Fe. Поэтому, ввиду отсутствия достоверных экспериментальных данных в данной работе проведено тщательное экспериментальное исследование этой системы.

Систему La-Fe исследовали во всей области концентраций на литых и отожженных сплавах 17 различных составов. Сплавы отжигали в течение 42 часов при 750 °С и изучали методами ДТА, РФА, МСА (ОМ и СЭМ) и МРСА. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, построена диаграмма состояния системы Fe-La (рис. 3.1) во всей области концентраций. На рисунке 3.1 также нанесена диаграмма состояния системы La-Fe согласно [23, 25] для сравнения. Из рис. 3.1 видно, что построенная нами диаграмма принципиально отличается от предложенной в литературе [23, 25].

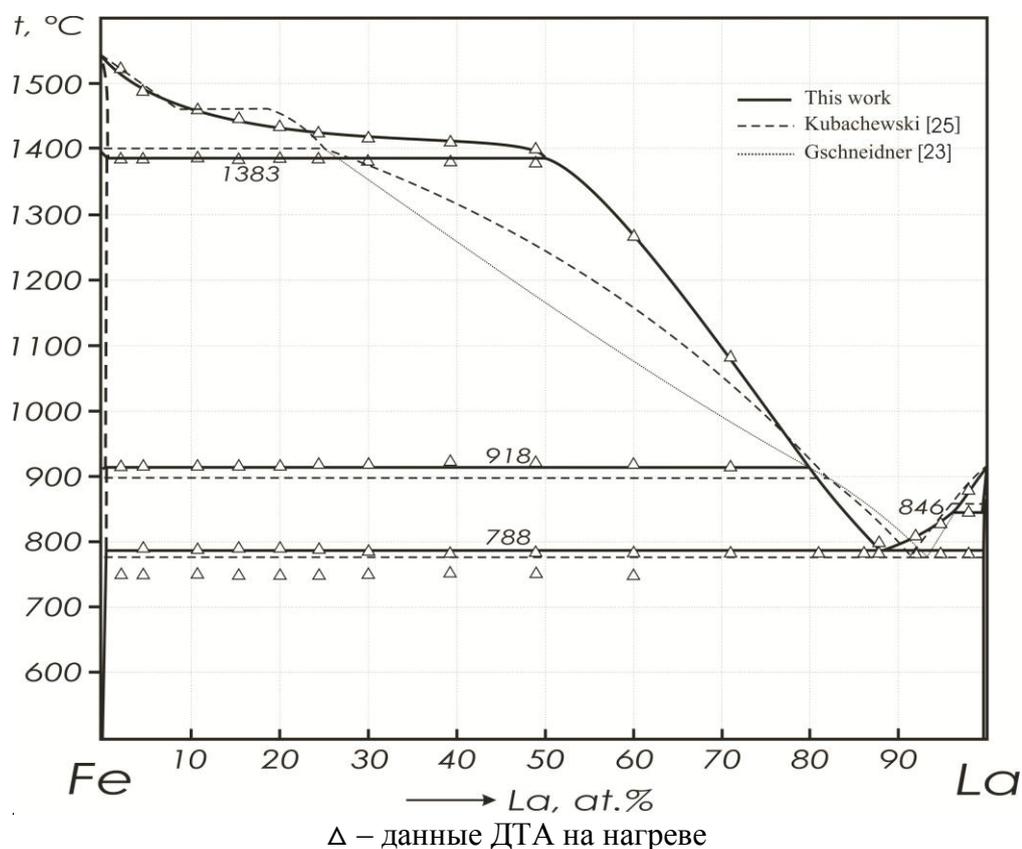


Рисунок 3.1 – Диаграмма состояния системы La-Fe:

Фазовый состав исследуемых сплавов и результаты МРСА приведены в таблице 3.1. Следует отметить, что в таблице 3.1 приведены средние значения ряда измерений для каждой фазы со среднеквадратичными отклонениями, за исключением состава эвтектики, для которой показаны все измеренные значения. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы La-Fe приведены в таблице 3.2. Температуры фазовых превращений в системе La-Fe представлены в таблице 3.3. Интерметаллических соединений в системе не обнаружено, что согласуется с [30, 31, 36, 160].

В данной работе показано, что система La-Fe относится к простому эвтектическому типу. Координаты эвтектики  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$  определены нами как 788 °С и 88 ат.% La. В работе [30] предложена необычная пологость кривой ликвидус в богатой Fe области между 8 и 19 ат. % La. Однако, нами исключена вероятность образования купола расслоения в жидкой фазе на основе микроструктуры исследуемых образцов.

На микроструктуре литых образцов La-Fe, которая показана на рисунке 3.2, не обнаружено никаких признаков существования области не смешиваемости в жидкой фазе. Это согласуется с работой [30], где купол расслоения в жидкой фазе также не установлен. Микроструктура литых сплавов №№ 1-14 (рис. 3.2 а, б) показывает первичную кристаллизацию Fe (темные дендриты) и очень тонкую эвтектику  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$  (светлые области). Точный состав эвтектической точки определили на основе данных МСА и МРСА. В сплаве № 14 с 87,9 ат.% La наблюдали очень малое количество первичной фазы  $(\alpha\text{Fe})$  и большое количество эвтектики  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$  (рис. 3.2 в, г), следовательно, этот сплав расположен очень близко к составу эвтектики. В сплавах №№ 15-17 первично кристаллизуется фаза  $(\beta\text{La})$ , а затем эвтектика  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$  (рисунок 3.2 д). Из этого можно сделать вывод, что состав эвтектики расположен между составами сплавов с 87,9 и 92,0 ат.% La и очень близко к практически эвтектическому сплаву с 87,9 ат.% La (рис. 3.1, 3.2 в, г). Чтобы определить точный состав эвтектики мы провели МРСА на участках больших эвтектических колоний. Средний состав составил 88 ат.% La, что несколько отличается от данных работы [30], где состав эвтектики составляет 91,5 ат.% La.

На микроструктуре всех образцов, отожженных при 750 °С в течение 42 часов, наблюдали две фазы  $(\alpha\text{Fe})$  (темные зерна) и  $(\beta\text{La})$  (светлые зерна). Химический состав и параметры решетки всех фаз, присутствующих в литых и отожженных образцах, определяли методами МРСА и РФА, соответственно (таблицы 3.1, 3.2). На рентгенограммах всех образцов наблюдали отражения, соответствующие гексагональной  $(\alpha\text{La})$  и кубической  $(\alpha\text{Fe})$  фазам (рис. 3.3), что указывает на то, что фазы  $(\delta\text{Fe})$  и  $(\gamma\text{Fe})$  не сохраняются при комнатной температуре и переходят в  $(\alpha\text{Fe})$  при охлаждении. Кроме

Таблица 3.1 – Фазовый состав сплавов системы La-Fe и химический состав фаз

Сплав, ат.%			Термо- обработка	Фазовый состав	Данные МРСА, ат.%		
№	La	Fe			Фаза	La	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8
1	2.0	98.0	литой	$(\delta\text{Fe})^{*1,2}$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.2±0.1	99.8±0.1
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	$(\alpha\text{Fe})$	0.2±0.1	99.8±0.1
2	5.3	94.7	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.3±0.1	99.7±0.1
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	87.3	12.7
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
3	10.7	89.3	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.5±0.1	99.5±0.1
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	88.8	11.2
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
4	15.4	84.6	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.7±0.1	99.3±0.1
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	86.8	13.2
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
5	20.1	79.9	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.6±0.1	99.4±0.1
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	87.0	13.0
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
6	24.3	75.7	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.8±0.1	99.2±0.1
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	89.7	10.3
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
7	30.0	70.0	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.8±0.1	99.2±0.1
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	-	-	-
8	39.2	60.8	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	0.8±0.1	99.2±0.1
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	$(\alpha\text{Fe})$	0.6±0.1	99.4±0.1
9	49.0	51.0	литой	$(\delta\text{Fe})^*$ + эвтектика $((\alpha\text{Fe})+\beta\text{La})$	$(\delta\text{Fe})^*$	1.1±0.1	98.9±0.1
					$\beta\text{La}$	99.2	0.8
					эвтектика $((\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La}))$	88.1	11.9
			750 °С, 42 ч	$(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	$(\alpha\text{Fe})$	0.9±0.1	99.1±0.1
					$(\beta\text{La})$	98.9±0.6	1.1±0.6

Таблица 3.1 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
10	60.0	40.0	литой	<b>(<math>\gamma</math>Fe)*<sup>3</sup> + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	-	-	-
			750 °C, 42 ч	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + (<math>\beta</math>La)</b>	-	-	-
11	71.0	29.0	литой	<b>(<math>\gamma</math>Fe)* + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	<b>(<math>\gamma</math>Fe)*</b>	1.3±0.1	98.7±0.1
					эвтектика (( $\alpha$ Fe)+( $\beta$ La))	86.7	13.3
			750 °C, 42 ч	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + (<math>\beta</math>La)</b>	-	-	-
12	81.0	19.0	литой	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	-	-	-
13	86.0	14.0	литой	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>			
14	87.9	12.1	литой	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	<b>(<math>\beta</math>La)*</b>	99.1±0.3	0.9±0.3
					эвтектика (( $\alpha$ Fe)+( $\beta$ La))	87.8	12.2
						87.3	12.7
						88.9	11.1
						88.3	11.7
			750 °C, 42 ч	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + (<math>\beta</math>La)</b>	-	-	-
15	92.0	8.0	литой	<b>(<math>\beta</math>La)*<sup>4</sup> + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	-	-	-
			750 °C, 42 ч	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + (<math>\beta</math>La)</b>	-	-	-
16	94.8	5.2	литой	<b>(<math>\beta</math>La)* + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	<b>(<math>\beta</math>La)*</b>	99.9±0.1	0.1±0.1
					эвтектика (( $\alpha$ Fe)+( $\beta$ La))	86.9	13.1
						86.4	13.6
			750 °C, 42 ч	<b>(<math>\alpha</math>Fe) + (<math>\beta</math>La)</b>	-	-	-
17	98.2	1.8	литой	<b>(<math>\gamma</math>La)*<sup>5</sup> + эвтектика</b> <b>((<math>\alpha</math>Fe)+(<math>\beta</math>La))</b>	-	-	-

<sup>1</sup> жирным шрифтом показана первичная фаза;

<sup>2</sup> ( $\delta$ Fe)\* - первичная ( $\delta$ Fe), превращенная в ( $\alpha$ Fe) при охлаждении;

<sup>3</sup> ( $\gamma$ Fe)\* - первичная ( $\gamma$ Fe), превращенная в ( $\alpha$ Fe) при охлаждении;

<sup>4</sup> ( $\beta$ La)\* - первичная ( $\beta$ La), превращенная в ( $\alpha$ La) при охлаждении;

<sup>5</sup> ( $\gamma$ La)\* - первичная ( $\gamma$ La), превращенная в ( $\alpha$ La) при охлаждении.

Таблица 3.2 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Fe

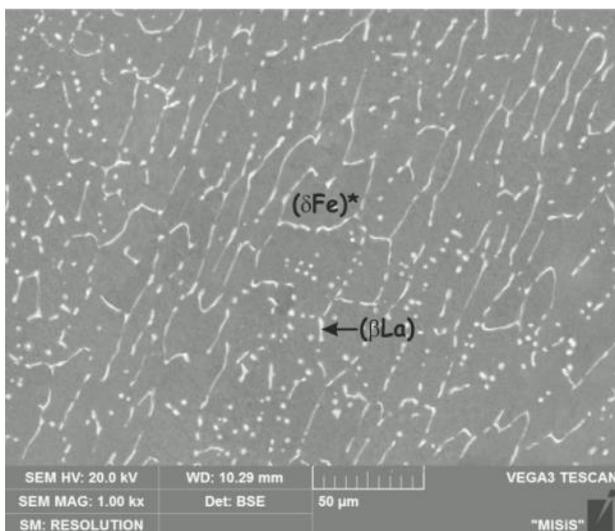
Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Сплав	Ссылка
$\delta\text{Fe}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.9315$	-	[24]
$\gamma\text{Fe}$	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.6467$	при 915 °C	[24]
$\alpha\text{Fe}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
		$a = 2.868$	30.0La-70.0Fe, литой	ДР <sup>1</sup>
		$a = 2.863$	24.3La-75.7Fe, 750 °C, 42 ч	ДР
$\varepsilon\text{Fe}$	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 4.68, c = 3.96$	при 25 °C, 13 ГПа	[24]
$\gamma\text{La}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4.26$	при >865 °C	[24]
$\beta\text{La}$	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5.303$	при >310 °C	[24]
$\alpha\text{La}$	$\alpha\text{La}$ , $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3.7740, c = 12.171$	при 25 °C	[24]
		$a = 3.774, c = 12.165$	30.0La-70.0Fe, литой	ДР
		$a = 3.776, c = 12.156$	24.30La-75.7Fe, 750 °C, 42 ч	ДР

<sup>1</sup> ДР – результаты данной работы.

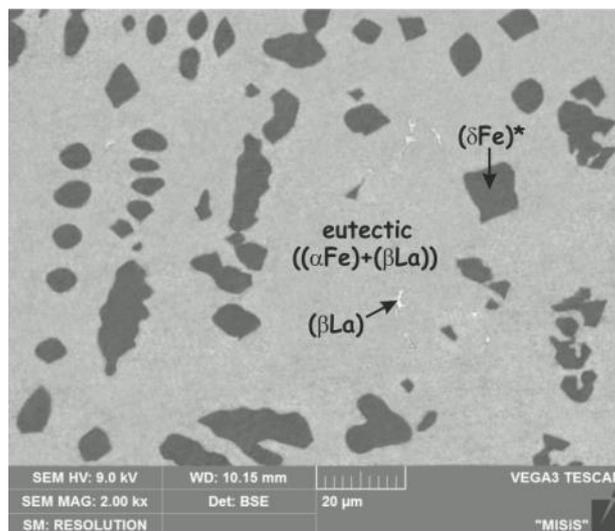
того, фаза ( $\beta\text{La}$ ) при охлаждении также превращается в ( $\alpha\text{La}$ ). Рассчитанные параметры решетки фаз, которые приведены в таблице 3.2, находятся в пределах погрешности в соответствии с параметрами для чистых La и Fe [24], что указывает на низкую растворимость второго элемента в фазах.

Кривые ДТА некоторых сплавов показаны на рисунке 3.4. Температура эвтектики измерена как 788 °C (рис. 3.4 а). Этот результат хорошо согласуется с данными [30], где было обнаружено, что температура эвтектики составляет 780 °C. Небольшая разница между величиной 780 °C [30] и полученной в данной работе 788 °C, может быть связана с различной чистотой исходных компонентов, используемых в каждом исследовании.

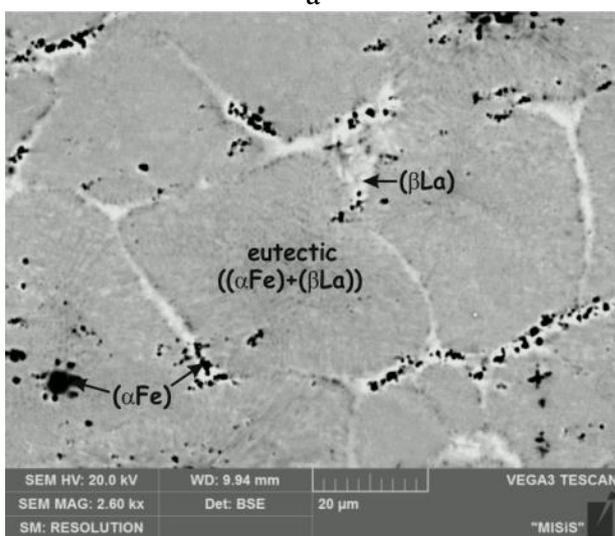
Кривая ДТА отожженного при 750 °C в течение 42 часов сплава 30,0La-70,0Fe при нагреве до 1450 °C показана на рисунке 3.4 б и демонстрирует пять фазовых превращений. Кривая охлаждения также показывает эти превращения с небольшим переохлаждением. Тепловые эффекты при 1383 и 918 °C связаны с аллотропными превращениями железа ( $\delta\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\gamma\text{Fe}$ ) и ( $\gamma\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Fe}$ ), соответственно. Эффект при 788 °C соответствует эвтектической реакции  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ . Тепловой эффект при 752 °C соответствует магнитному превращению железа. Кривые ДТА некоторых сплавов демонстрируют также тепловой эффект при 300 °C, который соответствует аллотропному превращению лантана ( $\beta\text{La}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{La}$ ) (рис. 3.4 а, в). Температуры всех превращений суммированы в таблице 3.3. Все инвариантные равновесия приведены в таблице 3.4.



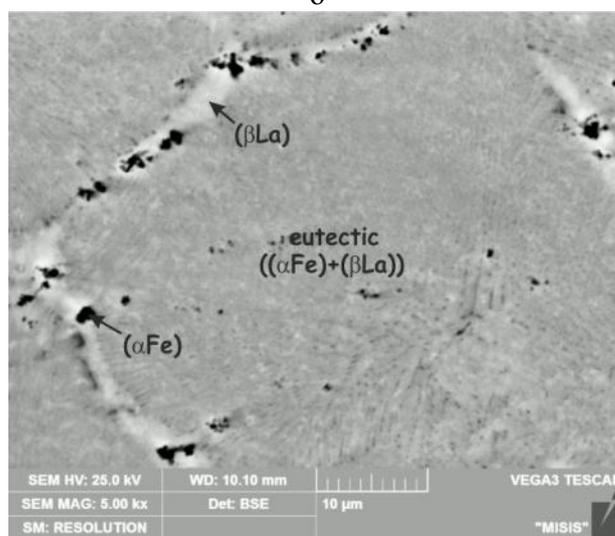
а



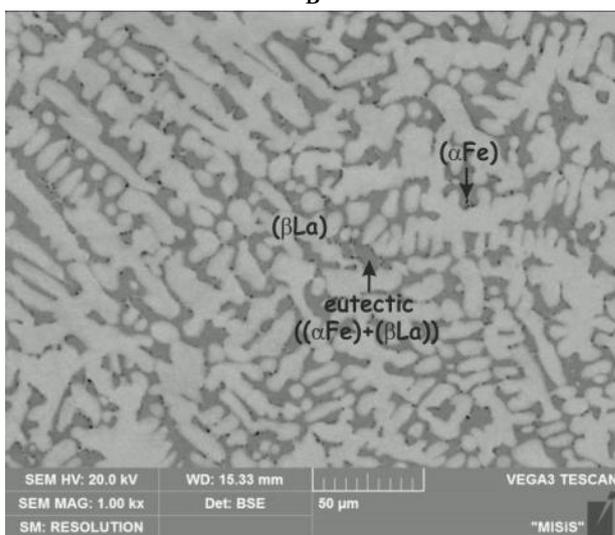
б



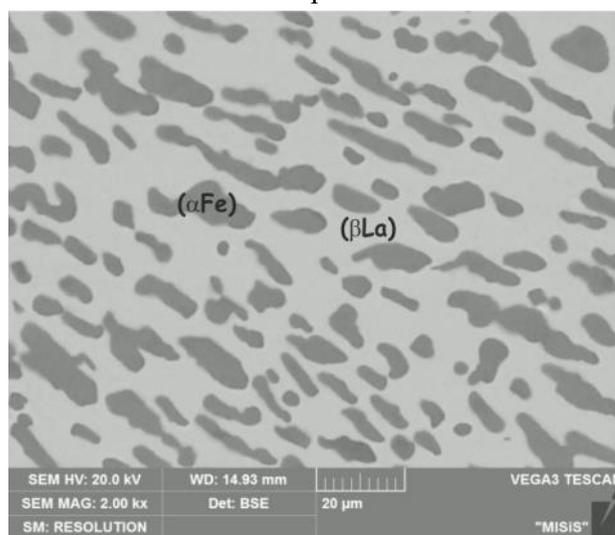
в



г



д



е

а – 2.0La-98.0Fe, литой,  $\times 1000$ ,  $(\delta\text{Fe})^*$  + эвтектика  $((\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}))$ ;  
 б – 49.0La-51.0Fe, литой  $\times 2000$ ,  $(\delta\text{Fe})^*$  + эвтектика  $((\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}))$ ;  
 в – 87.9La-12.1Fe, литой,  $\times 2600$ ,  $(\alpha\text{Fe})$  + эвтектика  $((\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}))$ ;  
 г – 87.9La-12.1Fe, литой,  $\times 5000$ ,  $(\alpha\text{Fe})$  + эвтектика  $((\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}))$ ;  
 д – 94.8La-5.2Fe, литой,  $\times 1000$ ,  $(\beta\text{La})$  + эвтектика  $((\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}))$ ;  
 е – 39.2La-60.8Fe, 750 °C / 42 ч,  $\times 2000$ ,  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ .

Рисунок 3.2 – Микроструктура сплавов системы La-Fe

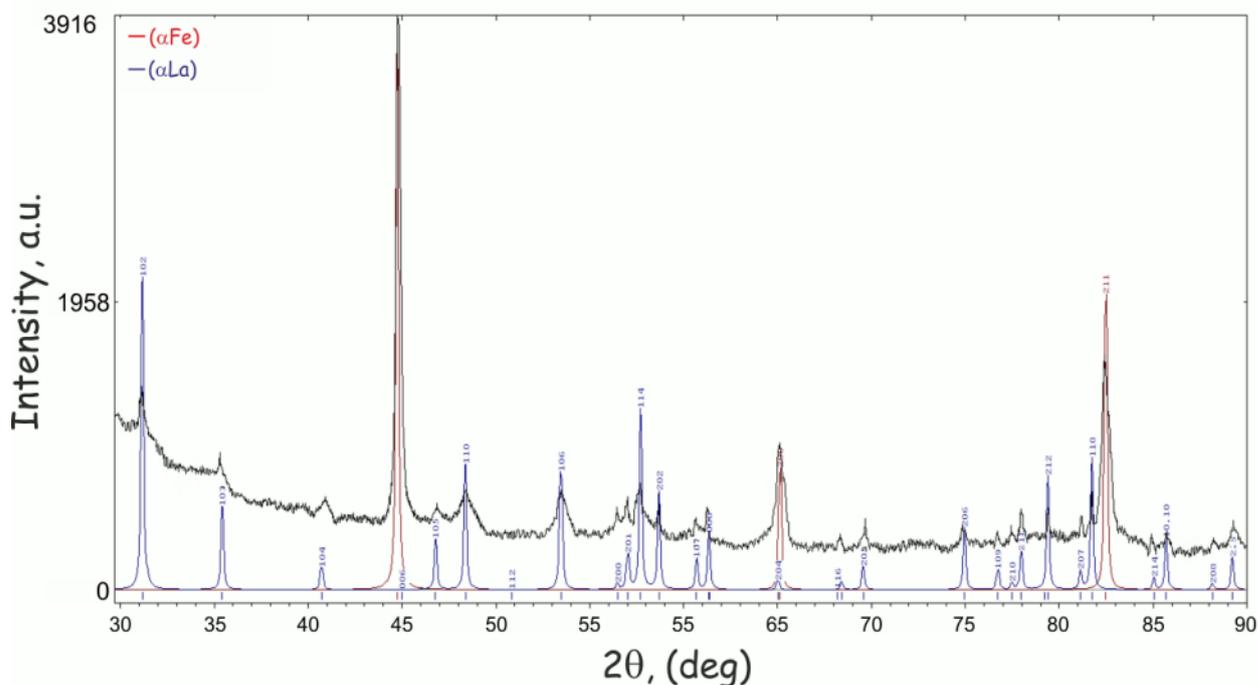
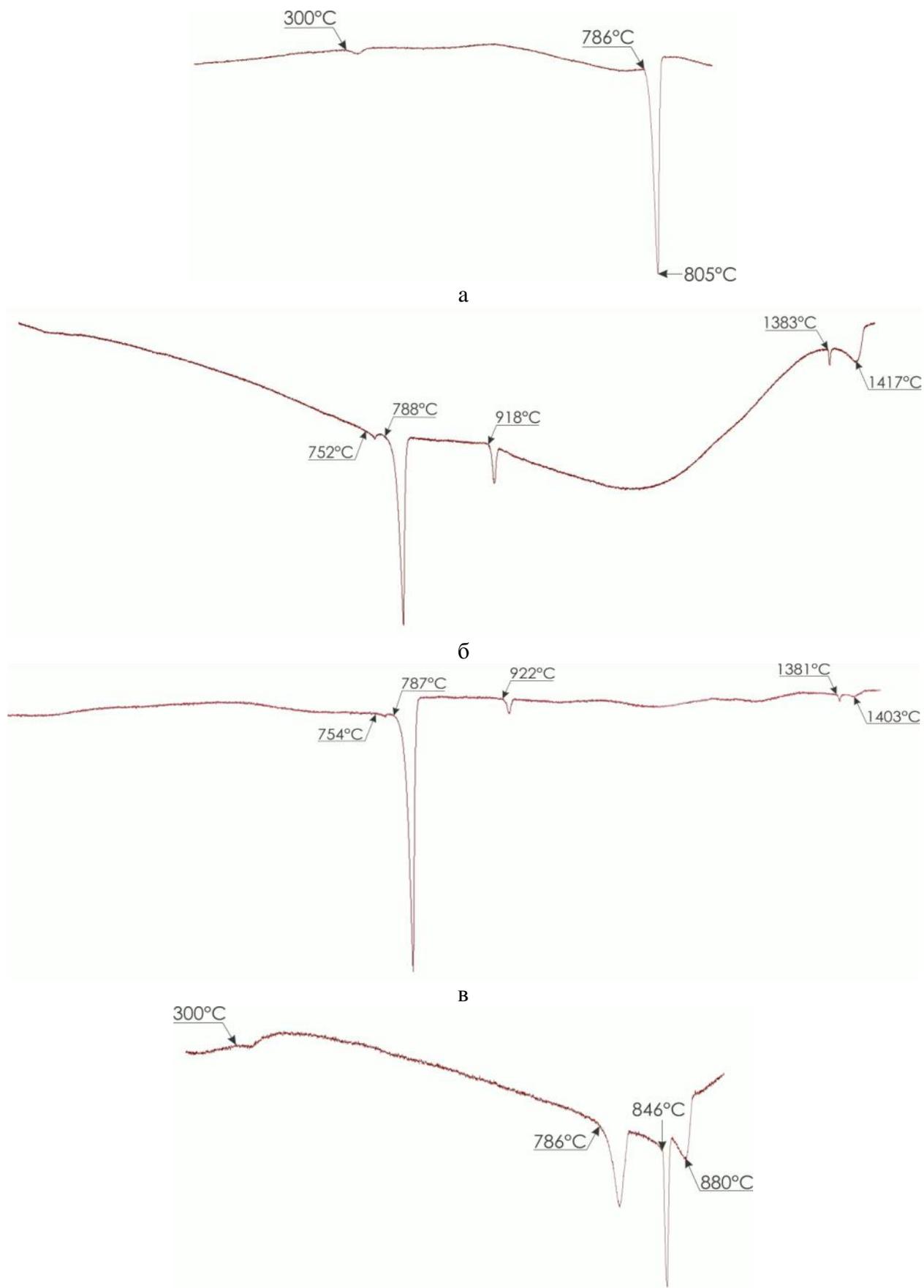


Рисунок 3.3 – Рентгенограмма сплава 24.3La-75.7Fe, отожженного при 750 °C / 42 ч

Температура аллотропного превращения ( $\delta\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\gamma\text{Fe}$ ) чистого железа составляет 1394 °C [24], а соответствующая температура превращения в системе La-Fe составляет 1383 °C (рис. 3.4 б, в). Следовательно, переход ( $\delta\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\gamma\text{Fe}$ ) носит метатектический характер ( $\delta\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  L + ( $\gamma\text{Fe}$ ) при 1383 °C, а не перитектический при 1400 °C, как представлено в работах [23-28]. Кроме того, тепловой эффект при 1383 °C наблюдали на кривых нагрева сплавов с 2,0-49,0 ат.% La. Это указывает на то, что жидкая фаза в этой реакции содержит ~ 50 ат.% La, тогда как согласно экспериментальным работам [23-28] и оценкам [37, 38] значительно меньше (25 ат.% согласно [23-28], 10 и 16 ат.% согласно оценкам [37] и [38] соответственно).

Температура аллотропного превращения ( $\gamma\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Fe}$ ) чистого железа составляет 912 °C, а соответствующая температура превращения в системе La-Fe составляет 918 °C. Следовательно, превращение ( $\gamma\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Fe}$ ) носит перитектический характер L + ( $\gamma\text{Fe}$ )  $\rightleftharpoons$  ( $\alpha\text{Fe}$ ), а не метатектический, согласно [23-28], где температура данного аллотропного превращения значительно ниже и составляет 900 °C. Положение этой инвариантной точки определили на основе данных ДТА сплавов с 71,0 и 81,0 ат.% La. Так как в образце с 71,0 ат.% La наблюдали тепловой эффект при 918 °C, а в сплаве с 81,0 ат.% La такой тепловой эффект не наблюдали, был сделан вывод, что состав жидкой фазы находится между составами упомянутых сплавов.



а – 87.9La-12.1Fe, отожженный при 750 °С / 42 ч;  
 б – 30.0La-70.0Fe, отожженный при 750 °С / 42 ч;  
 в – 49.0La-51.0Fe, отожженный при 750 °С / 42 ч; г – 98.2La-1.8Fe, литой

Рисунок 3.4 – Кривые нагрева сплавов системы La-Fe

Таблица 3.3 – Температуры фазовых превращений в системе La-Fe

Сплав, ат.%			Температура, °C						
№	La	Fe	Ликвидус	Инвариантный эффект					
				$(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons$ L+( $\gamma\text{Fe}$ )	L+( $\gamma\text{Fe}$ ) $(\alpha\text{Fe})$	$(\gamma\text{La}) \rightleftharpoons$ $(\beta\text{La})+\text{L}$	L $\rightleftharpoons$ $(\alpha\text{Fe})+(\beta\text{La})$	$(\alpha\text{Fe})_{\text{PM}} \rightleftharpoons$ $(\alpha\text{Fe})_{\text{FM}}$	$(\beta\text{La}) \rightleftharpoons$ $(\alpha\text{La})$
1	2.0	98.0	1524	1384	915	-	-	755	-
2	4.4	94.6	1486	1384	915	-	792	751	-
3	10.7	89.3	1460	1383	915	-	791	751	-
4	15.4	84.6	1449	1383	915	-	790	752	-
5	20.1	79.9	1437	1384	916	-	792	751	-
6	24.3	75.7	1425	1383	921	-	790	752	-
7	30.0	70.0	1417	1383	918	-	788	752	-
8	39.2	60.8	1409	1380	924	-	786	755	-
9	49.0	51.0	1403	1381	922	-	787	754	-
10	60.0	40.0	1270	-	923	-	788	752	299
11	71.0	29.0	1085	-	917	-	789	-	298
12	81.0	19.0	-	-	-	-	785	-	301
13	86.0	14.0	-	-	-	-	786	-	-
14	87.9	12.1	805	-	-	-	786	-	300
15	92.0	8.0	808	-	-	-	785	-	300
16	94.8	5.2	830	-	-	-	786	-	300
17	98.2	1.8	880	-	-	846	786	-	300
Среднее				$1383 \pm 1^1$	$918 \pm 2$	846	$788 \pm 2$	$752 \pm 1$	$300 \pm 1$

<sup>1</sup> Среднеквадратичное отклонение

Таблица 3.4 – Инвариантные равновесия в системе La-Fe

Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав жидкой фазы, ат.%	
		La	Fe
$(\delta\text{Fe}) \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \text{L}$	1383	50	50
$\text{L} + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe})$	918	80	20
$\text{L} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$	788	88	12
$(\gamma\text{La}) \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{L}$	846	96	4
$(\beta\text{La}) \rightleftharpoons (\alpha\text{La})$	300	-	-

Температура инвариантного равновесия в богатой La части системы La-Fe (846 °C), соответствующая метатектической реакции  $(\gamma\text{La}) \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{L}$ , определена на основе данных ДТА сплава 98,2La-1,8Fe.

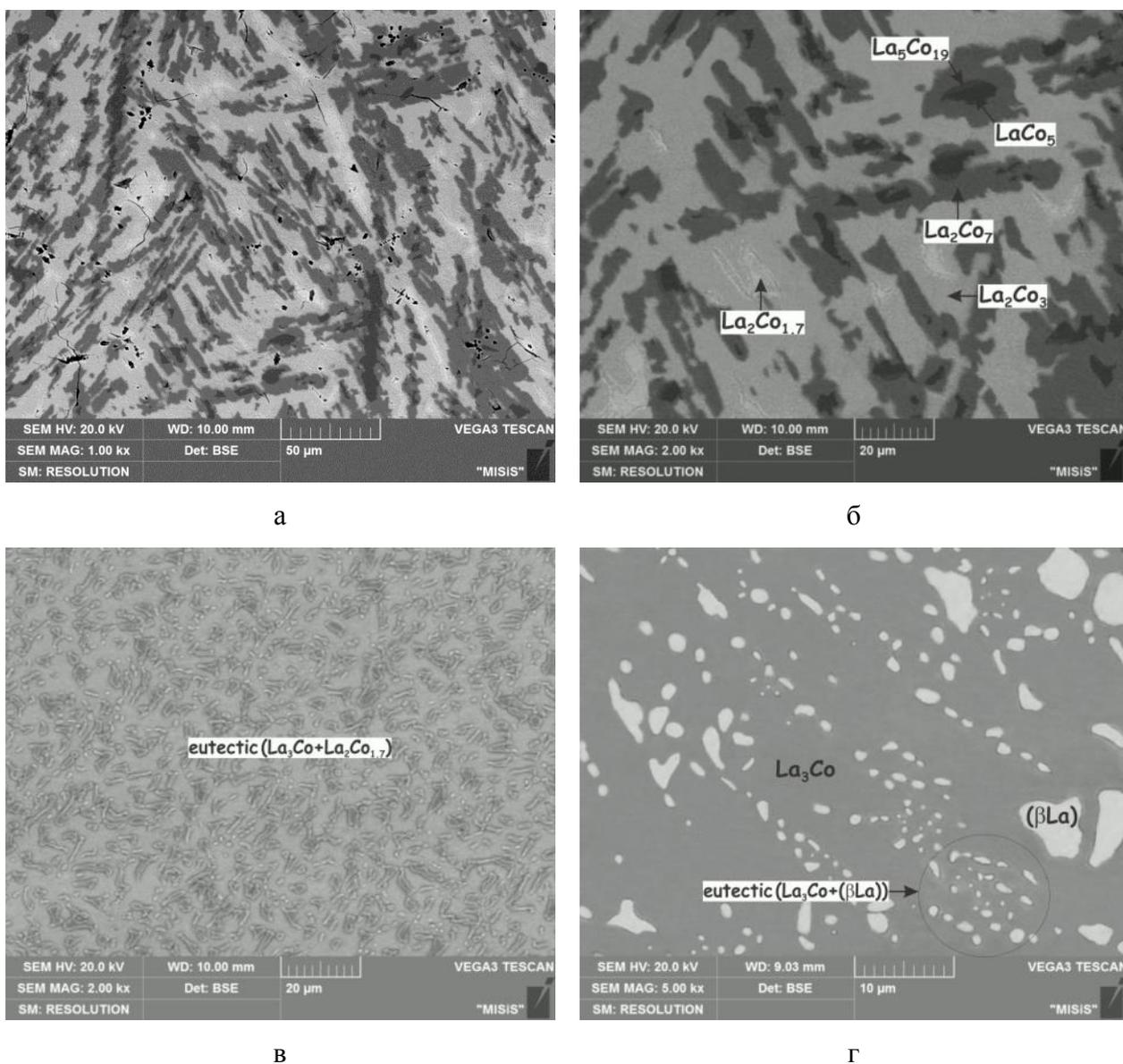
Согласно данным МРСА, растворимость La в Fe и Fe в La при эвтектической температуре и при 750 °C незначительна и не превышает 0,5 ат.%. Следует отметить, что кривая ДТА образца с 2,0 ат.% La показывает явные термические эффекты при 1310 и 1260 °C. Эти термические эффекты, вероятно, указывают на то, что при высоких температурах растворимость лантана в железе выше 2 ат.%.

### 3.1.2 Система La-Co

Согласно работе [83], а также оценке [79], принятой в данной работе, температура перитектической реакции образования соединения  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{L} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Co}_{19}$ , составляет 868 °C, тогда как в работе [80] такую температуру не наблюдали. Поэтому, чтобы проверить температуру этой реакции, мы подготовили сплав состава 30La-70Co. Микроструктура этого литого образца показана на Рисунке 3.5 а, б. Путь кристаллизации в этом сплаве довольно сложный: после первичной кристаллизации фазы  $\text{LaCo}_5$  (темные зерна) образуются фазы  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  (темно-серые зерна),  $\text{La}_2\text{Co}_7$  (серые зерна) и  $\text{La}_2\text{Co}_3$  (светло-серые зерна) и  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  (белые) по перитектическим реакциям. Кривая нагрева этого сплава до 1150 °C показана на рисунке 3.6 и демонстрирует пять фазовых превращений. Кривая охлаждения также показывает эти превращения с небольшим переохлаждением. Тепловой эффект при 854 °C соответствует перитектической реакции образования фазы  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  ( $\text{L} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Co}_{19}$ ), что несколько ниже, чем предложено в работах [79, 80]. Тепловой эффект при 840 °C соответствует перитектической реакции  $\text{L} + \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Co}_7$ , что существенно выше, чем предложено в работах [79, 80]. Эффект при 694 °C соответствует перитектической реакции  $\text{L} + \text{La}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Co}_3$  и очень хорошо согласуется с [79, 80]. Эффект при 710 °C, который ранее не наблюдали, вероятно, соответствуют полиморфному превращению  $\text{La}_2\text{Co}_7$ .

Проверку температуры и состава эвтектики  $\text{L} \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  проводили на литом образце состава 69La-31Co. Полученные результаты показаны в табл. 3.5 и 3.6 и на рис. 3.5 в. Микроструктура этого сплава (рис. 3.5 в) является полностью эвтектической ( $\text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ ). Температура эвтектики по данным ДТА составляет 514 °C, что выше, чем предложено в работах [80, 81] и ниже, чем предложено в работе [79]. Состав

эвтектики по данным МРСА соответствует составу сплава и составляет 30,5 % (ат.) % Co, что хорошо согласуется с данными [80]. Диаграмма состояния системы La-Co с нашими уточнениями представлена на Рисунке 3.7.



- а – 30La-70Co (№35),  $\times 1000$ ,  $\text{LaCo}_5 + \text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ ;  
 б – 30La-70Co (№35),  $\times 2000$ ,  $\text{LaCo}_5 + \text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ ;  
 в – 69La-31Co (№38),  $\times 2000$ , эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co}$ );  
 г – 80La-20Co (№34),  $\times 5000$ ,  $(\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{эвтектика } ((\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co})$

Рисунок 3.5 – Микроструктура литых сплавов системы La-Co

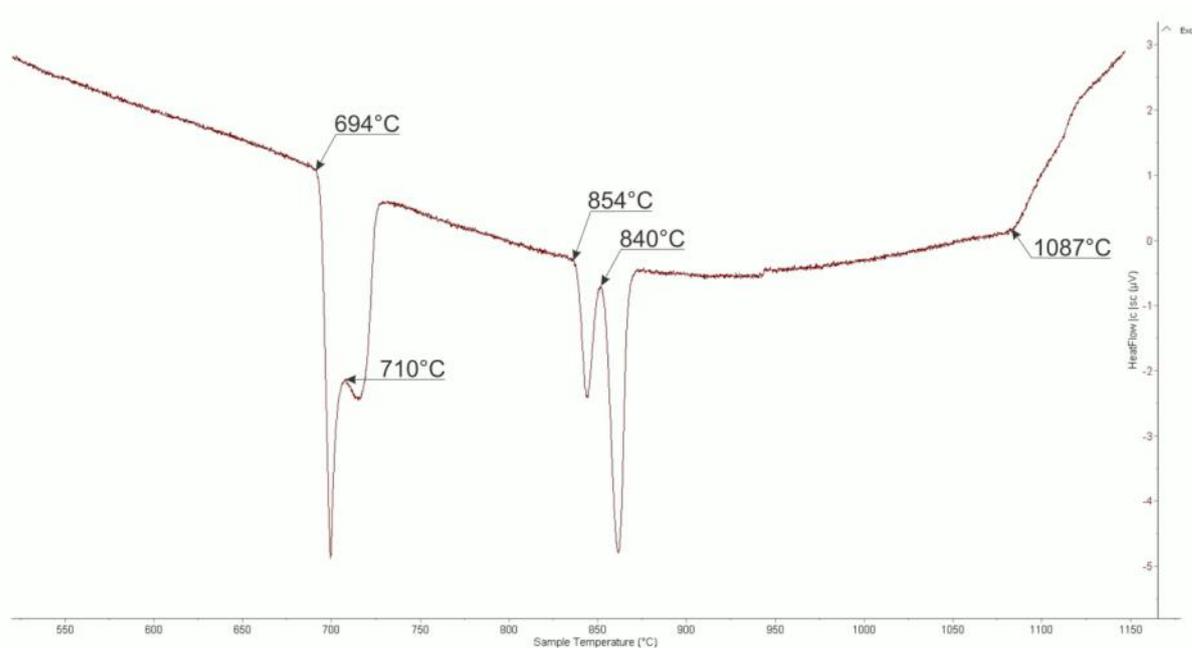


Рисунок 3.6 – Кривая нагрева литого сплава состава 70Co-30La (№35)

Проверку температуры и состава эвтектики  $L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$  проводили на литых образцах составов 10La-90Co и 20La-80Co. Полученные результаты показаны в табл. 3.5 и 3.6 и на рис. 3.5 г. Микроструктура этих сплавов (рис. 3.5 г) демонстрирует первичную  $(\beta\text{La})$ -фазу,  $\text{La}_3\text{Co}$  и эвтектику  $((\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co})$ . Температура эвтектики по данным ДТА составляет 530 °С, что несколько выше, чем предложено в работах [79-81]. Состав эвтектики по данным МРСА составляет 19,8 % (ат.) % Co, что очень хорошо согласуется с данными [80, 81].

Таблица 3.5 – Фазовый состав сплавов системы La-Co и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, % (ат.)			Температура, °С		Путь кристаллизации	Фазовый состав при температуре солидус
№	La	Co	Ликвидус	Солидус		
35	30	70	1087	694	$L \rightarrow \text{LaCo}_5^1 \rightarrow \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$	$\text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3$
38	69	31	-	514	$L \rightarrow \text{эвтектика } (\text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co})$	$\text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co}$
34	80	20	559	530	$L \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow \text{эвтектика } ((\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co})$	$(\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$
36	90	10	756	530	$L \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow \text{эвтектика } ((\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co})$	$(\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$

<sup>1</sup> жирным шрифтом показана первичная фаза

Таблица 3.6 – Химический состав фаз литых сплавов системы La-Co по данным МРСА

№	Состав сплава, % (ат.)				Данные МРСА, % (ат.)		
	номинальный		измеренный		Фаза	La	Co
	La	Co	La	Co			
35	30	70	30,9	69,1	LaCo <sub>5</sub>	82,6±0,1	17,4±0,1
					La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	77,0±0,1	23,0±0,1
					La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	59,5±0,1	40,5±0,1
					La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub>	47,1±0,3	52,9±0,3
38	69	31	69,5	30,5	эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1,7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	69,4	30,6
					69,5	30,5	
34	80	20	19,7	80,3	(βLa)	0,0±0,0	100,0±0,0
					La <sub>3</sub> Co	23,8±0,2	76,2±0,2
					эвтектика (βLa) + La <sub>3</sub> Co	19,8	80,2
						20,3	79,7
19,4	80,6						

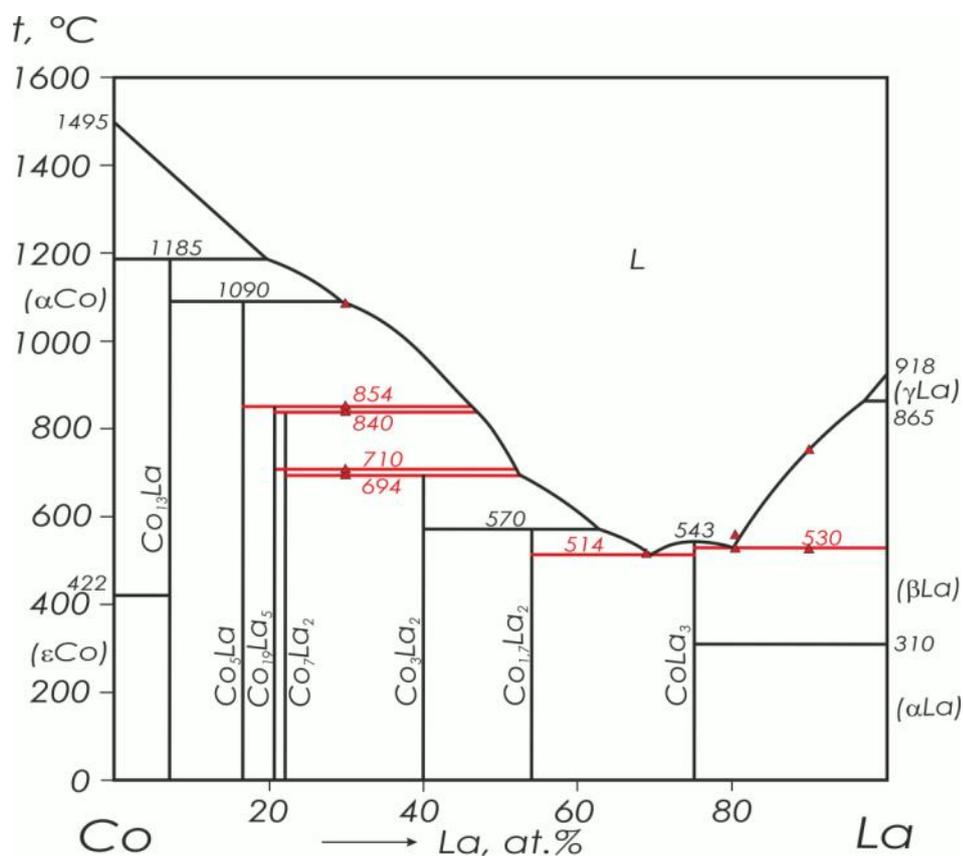


Рисунок 3.7 – Диаграмма состояния системы La-Co [79] с нашими уточнениями:

Δ – данные ДТА на нагреве

### 3.1.4 Система La-Ni

Как было отмечено в Разделе 1, температуры большинства эвтектик в системе La-Ni по данным разных авторов существенно отличаются. Температура эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$  согласно оценке [85], принятой в данной работе, а также экспериментальным данным [97] составляет 675 °С, тогда как согласно экспериментальным данным [88] существенно выше – 690 °С. Поэтому, в данной работе проводили проверку температуры этой эвтектики на литом образце состава 45La-55Ni. Полученные результаты показаны в таблицах 3.7 и 3.8 и на рисунке 3.8 а. Микроструктура этого сплава (рис. 3.8 а) демонстрирует первичную фазу  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ , фазу  $\text{LaNi}$  и эвтектику ( $\text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$ ). Температура эвтектики по данным ДТА составляет 655 °С, что существенно ниже, чем предложено в работах [85, 88, 90, 97].

Температура эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  согласно оценке [85], принятой в данной работе, а также экспериментальным данным [97] составляет 517 °С, тогда как согласно экспериментальным данным [88] существенно выше – 560 °С. Проверку температуры и состава этой эвтектики проводили на литом образце состава 65La-35Ni. Микроструктура этого сплава (рис. 3.8 б) демонстрирует небольшое количество первичной фазы  $\text{LaNi}$  и большое количество эвтектики ( $\text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ ). Температура эвтектики по данным ДТА составляет 523 °С, состав эвтектики по данным МРСА составляет 34.4 % (ат.) % Ni. Видно, что наши данные касательно состава и температуры эвтектики хорошо согласуются с [85, 97], однако противоречат данным [88].

Температура эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  экспериментально измерена только в работе [88] и составляет 545 °С. Однако, согласно оценке [85], принятой в данной работе, температура этой эвтектики заметно ниже и составляет 530 °С. Проверку температуры этой эвтектики проводили на литых образцах составов 71La-29Ni и 73La-77Ni. Температура эвтектики по данным ДТА составляет 531 °С, что очень хорошо согласуется с оценкой [85], но ниже, чем предложено в работе [88]. Следует отметить, что ни в одном из исследованных сплавов эвтектику ( $\text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ ) не наблюдали. При этом в сплаве 73La-77Ni первичной, скорее всего, является фаза  $\text{La}_7\text{Ni}_3$ , следовательно, состав эвтектики содержит больше 73 % (ат.) La, что несколько выше, чем предложено в работе [85], а сплав 71La-29Ni, который согласно оценке [85] соответствует составу эвтектики ( $\text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ ), является полностью однофазным  $\text{La}_7\text{Ni}_3$ .

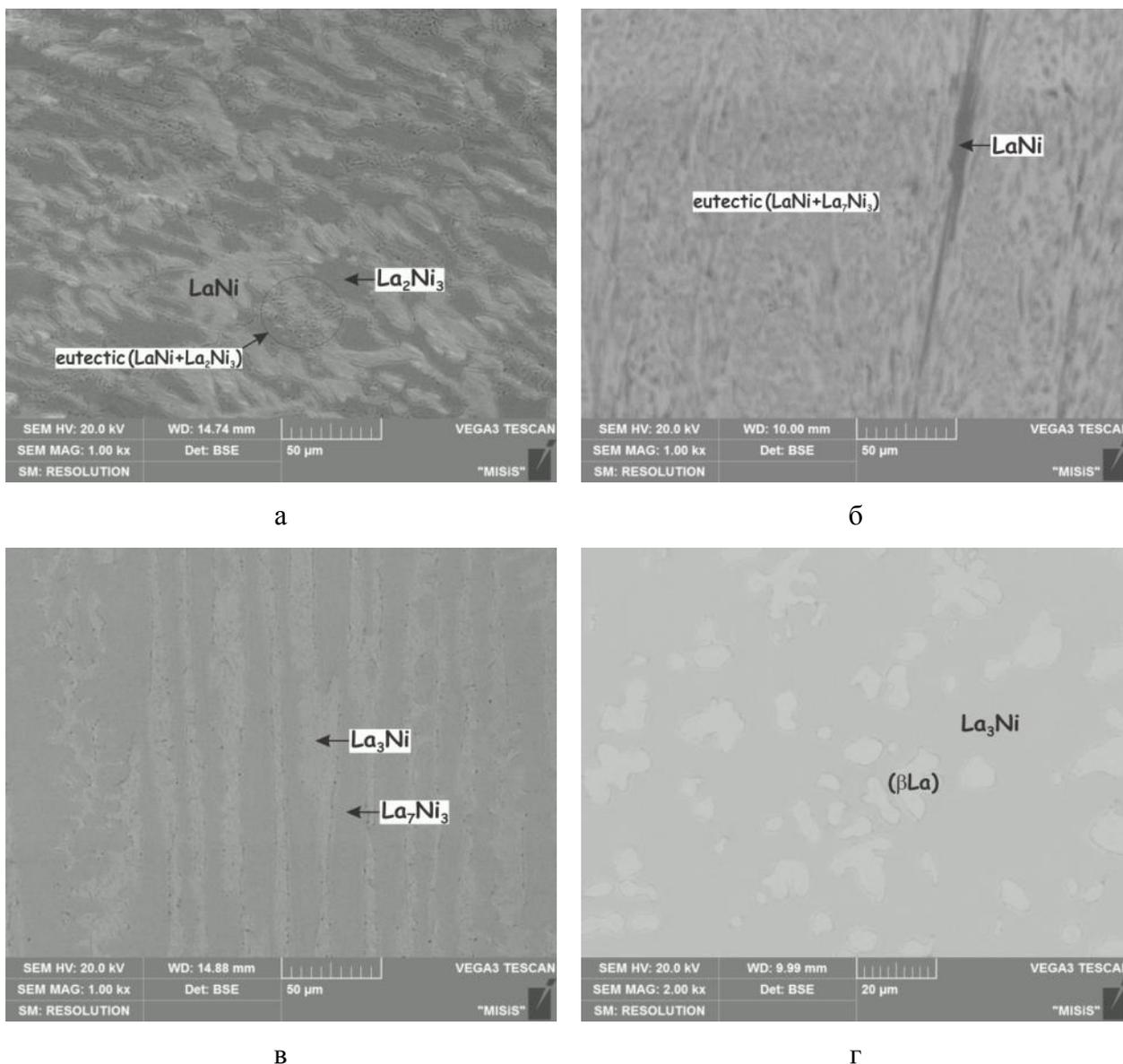
Таблица 3.7 – Фазовый состав сплавов системы La-Ni и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, % (ат.)			Температура, °С		Путь кристаллизации	Фазовый состав при температуре солидус
№	La	Ni	Ликвидус	Солидус		
28	86	14	708	528	$L \rightarrow (\beta La)^1 \rightarrow La_3Ni$	$(\beta La) + La_3Ni$
29	71	29	-	-	$L \rightarrow La_7Ni_3$	$La_7Ni_3$
30	65	35	-	523	$L \rightarrow LaNi \rightarrow$ эвтектика $(LaNi + La_7Ni_3)$	$LaNi + La_7Ni_3$
31	80	20	-	532	$L \rightarrow (\beta La) \rightarrow La_3Ni$	$(\beta La) + La_3Ni$
32	73	27	-	531	$L \rightarrow La_7Ni_3 \rightarrow La_3Ni$	$La_7Ni_3 + La_3Ni$
33	45	55	-	655	$L \rightarrow LaNi \rightarrow La_2Ni_3 \rightarrow$ эвтектика $(LaNi + La_2Ni_3)$	$LaNi + La_2Ni_3$

<sup>1</sup> жирным шрифтом показана первичная фаза

Таблица 3.8 – Химический состав фаз литых сплавов системы La-Ni по данным МРСА

№	Состав сплава, % (ат.)				Данные МРСА, % (ат.)		
	номинальный		измеренный		Фаза	La	Ni
	La	Ni	La	Ni			
28	86	14	86,3	13,8	( $\beta La$ )	100,0±0,0	0,0±0,0
					$La_3Ni$	76,6±0,2	23,4±0,2
29	71	29	71,2	28,8	$La_7Ni_3$	71,5±0,4	28,5±0,4
30	65	35	65,6	34,4	$LaNi$	51,5±0,2	48,5±0,2
					эвтектика $(LaNi + La_7Ni_3)$	65,5	34,5
						65,7	34,3
					65,6	34,4	
31	80	20	79,6	20,4	( $\beta La$ )	100,0±0,0	0,0±0,0
					$La_3Ni$	76,1±0,3	23,9±0,3
32	73	27	73,6	26,4	$La_7Ni_3$	71,7±0,2	28,3±0,2
					$La_3Ni$	76,0±0,2	24,0±0,2
33	45	55	46,6	53,4	$LaNi$	41,6±0,2	58,4±0,2
					$La_2Ni_3$	51,1±0,2	48,9±0,2



- а – 45La-55Ni (№33),  $\times 1000$ , LaNi + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + эвтектика (LaNi + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>);  
 б – 65La-35Ni (№30),  $\times 1000$ , LaNi + эвтектика (LaNi + La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>);  
 в – 73La-27Ni (№32),  $\times 1000$ , La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> + La<sub>3</sub>Ni;  
 г – 80La-20Ni (№31),  $\times 2000$ , (βLa) + La<sub>3</sub>Ni

Рисунок 3.8 – Микроструктура литых сплавов системы La-Ni

Проверку температуры эвтектики  $L \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Ni}$  проводили на литых образцах составов 86La-14Ni и 80La-20Ni. Полученные результаты показаны в табл. 3.7 и 3.8 и на рис. 3.8 г. Температура эвтектики по данным ДТА составляет 531 °С, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [97] (527 °С) и оценкой [85] (525 °С), но заметно ниже, чем определено в работе [88] (561 °С). Следует отметить, что ни в одном из исследованных сплавов эвтектику ((βLa) + La<sub>3</sub>Ni) не наблюдали. Поскольку в сплаве 80La-

20Ni наблюдается довольно большое количество первичной ( $\beta$ La), следовательно, состав эвтектики содержит меньше 80 % (ат.) La, что несколько противоречит оценке [85], а также работе [97], где состав эвтектики определен как 80 и 84 % (ат.) La, соответственно. Диаграмма состояния системы La-Ni с нашими уточнениями представлена на Рисунке 3.9.

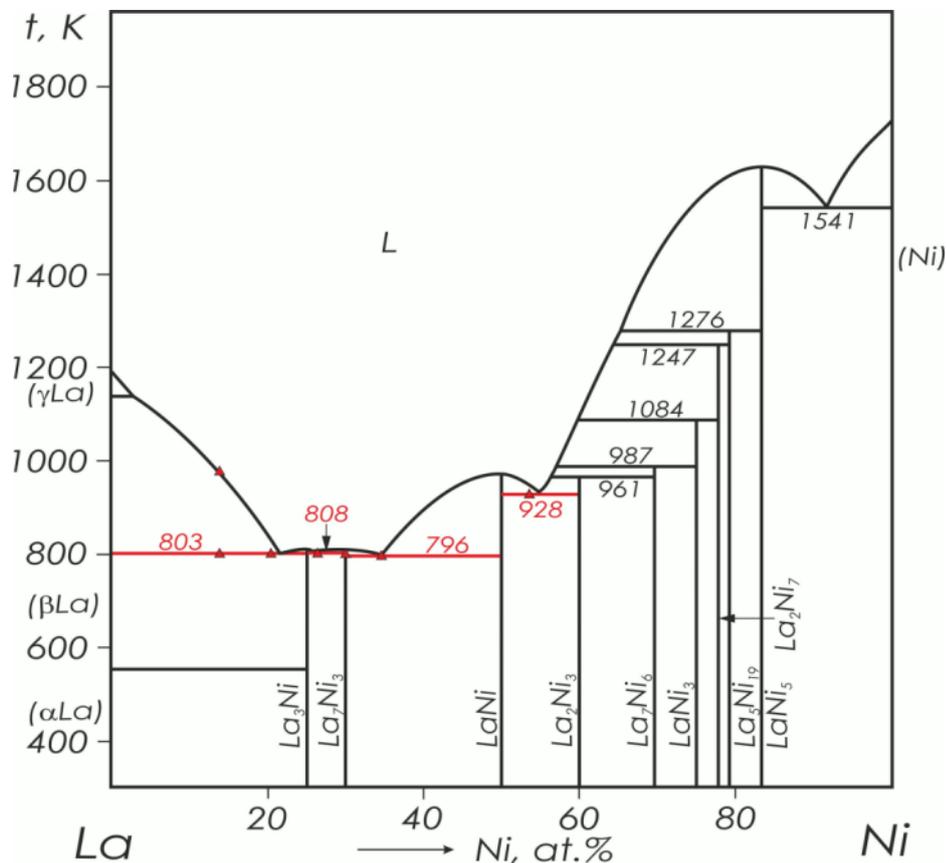


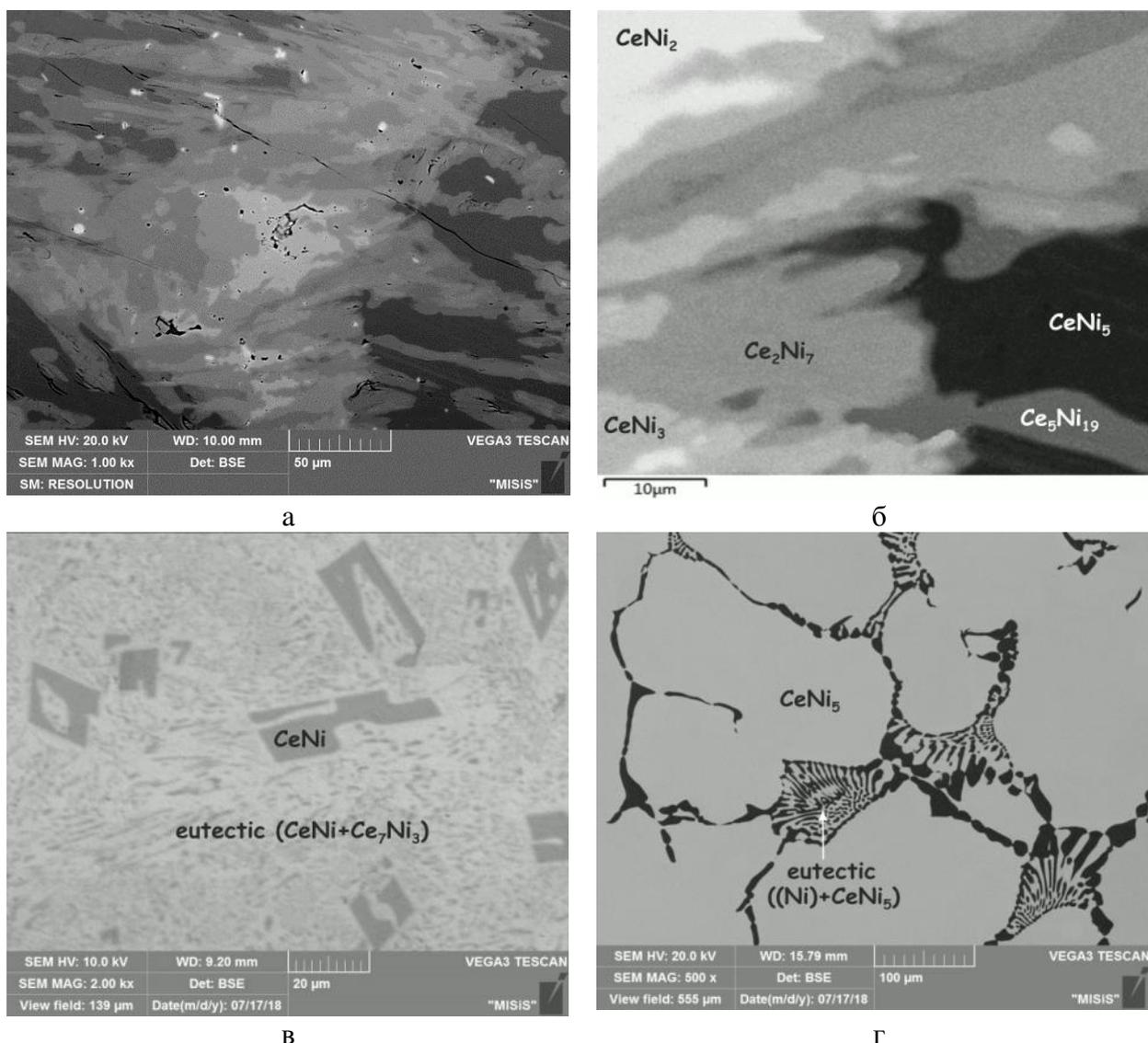
Рисунок 3.9 – Диаграмма состояния системы La-Ni [85] с нашими уточнениями:

$\Delta$  – данные ДТА на нагреве

### 3.1.4 Система Ce-Ni

В ходе исследования фазовых равновесий в трехкомпонентной системе Ce-Fe-Ni нами найдено новое бинарное соединение, химический состав которого по данным МРСА близок к формуле  $Ce_5Ni_{19}$ . Чтобы проверить это, мы подготовили сплав с составом  $Ce_5Ni_{19}$ . Микроструктура этого литого образца показана на Рисунке 3.10 а, б. Путь кристаллизации в этом сплаве довольно сложный: после первичной кристаллизации фазы  $CeNi_5$  (темные зерна) образуются фазы  $Ce_5Ni_{19}$  (темно-серые зерна),  $Ce_2Ni_7$  (серые зерна) и  $CeNi_3$  (светло-серые зерна) по перитектическим реакциям. Заканчивается процесс кристаллизации в этом сплаве образованием фазы Лавеса  $CeNi_2$  (светлые зерна). Результаты СЭМ и МРСА подтверждены данными РФА. Рентгенограмма этого образца,

содержащая новое соединение  $Ce_5Ni_{19}$ , показана на Рисунке 3.11. Видно наличие новой системы рефлексов, которая не может быть проиндексирована на основе известных бинарных фаз системы Ce-Ni.



- а – 20.8Ce-79.2Ni,  $\times 1000$ ,  $CeNi_5 + Ce_5Ni_{19} + Ce_2Ni_7 + CeNi_3 + CeNi_2$ ;  
 б – 20.8Ce-79.2Ni,  $\times 5000$ ,  $CeNi_5 + Ce_5Ni_{19} + Ce_2Ni_7 + CeNi_3 + CeNi_2$ ;  
 в – 34,5Ni-65,5Ce,  $\times 2000$ ,  $CeNi + \text{эвтектика } (CeNi + Ce_7Ni_3)$ ;  
 г – 15Ce-85Ni,  $\times 500$ ,  $(Ni) + \text{эвтектика } ((Ni) + CeNi_5)$

Рисунок 3.10 – Микроструктура литых сплавов системы Ce-Ni

Исследование кристаллической структуры нового соединения проводилось на литом сплаве состава  $Ce_5Ni_{19}$ . Сравнение экспериментальной рентгенограммы с теоретическими моделями кристаллических структур позволило определить ромбоэдрическую структуру типа  $Ce_5Co_{19}$  ( $hR72-R-3m$ ) для соединения  $Ce_5Ni_{19}$  с

параметрами решетки  $a = 4.924$  (1),  $c = 48.418$  (5) Å. Кристаллическая структура соединения  $Ce_5Ni_{19}$  показана на Рисунке 3.12. Кривая нагрева этого сплава до 1350 °C показана на рисунке 3.13 и демонстрирует семь фазовых превращений. Кривая охлаждения также показывает эти превращения с небольшим переохлаждением. Тепловой эффект при 1123 °C соответствует перитектической реакции образования фазы  $Ce_5Ni_{19}$  ( $L + CeNi_5 \rightleftharpoons Ce_5Ni_{19}$ ). Тепловые эффекты при 957 и 1082 °C, скорее всего, связаны с перитектическими реакциями  $L + Ce_2Ni_7 \rightleftharpoons CeNi_3$  и  $L + Ce_5Ni_{19} \rightleftharpoons Ce_2Ni_7$ , соответственно, и очень хорошо согласуются с [114]. Тепловой эффект при 810 °C соответствует перитектической реакции  $L + CeNi_3 \rightleftharpoons CeNi_2$  и также хорошо согласуется с [114]. Эффекты ДТА при 1100 и 1066 °C, вероятно, соответствуют полиморфному превращению или эвтектическому разложению некоторых фаз.

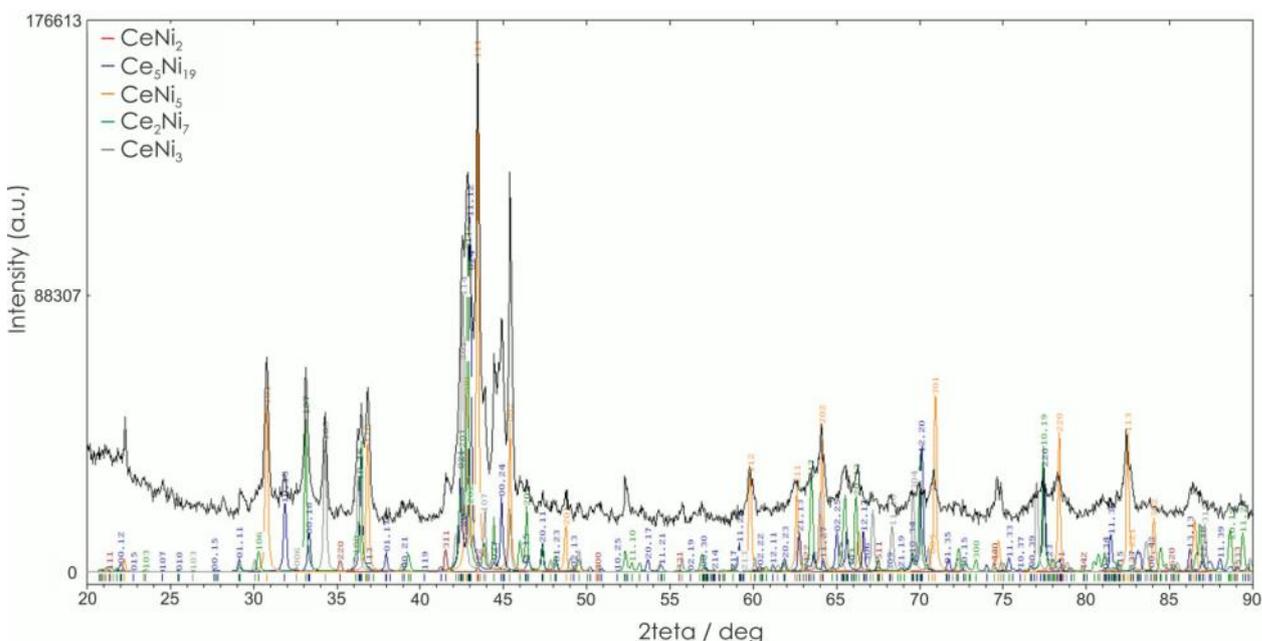


Рисунок 3.11 – Рентгенограмма литого сплава состава  $Ce_5Ni_{19}$  (20.8Ce-79.2Ni):  $CeNi_5 + Ce_5Ni_{19} + Ce_2Ni_7 + CeNi_3 + CeNi_2$

При анализе литературных данных по системе Ce-Ni (см. Раздел 1) обнаружены некоторые противоречия в отношении состава эвтектической реакции  $L \rightleftharpoons CeNi + Ce_7Ni_3$ . Согласно оценке [114], принятой в данной работе, состав этой эвтектики составляет 36,9 ат.% Ni, тогда как согласно экспериментальным работам – 33,0 ат.% Ni [39, 123, 124], 34,4 ат.% Ni [125] и 38,5 ат.% Ni [126].

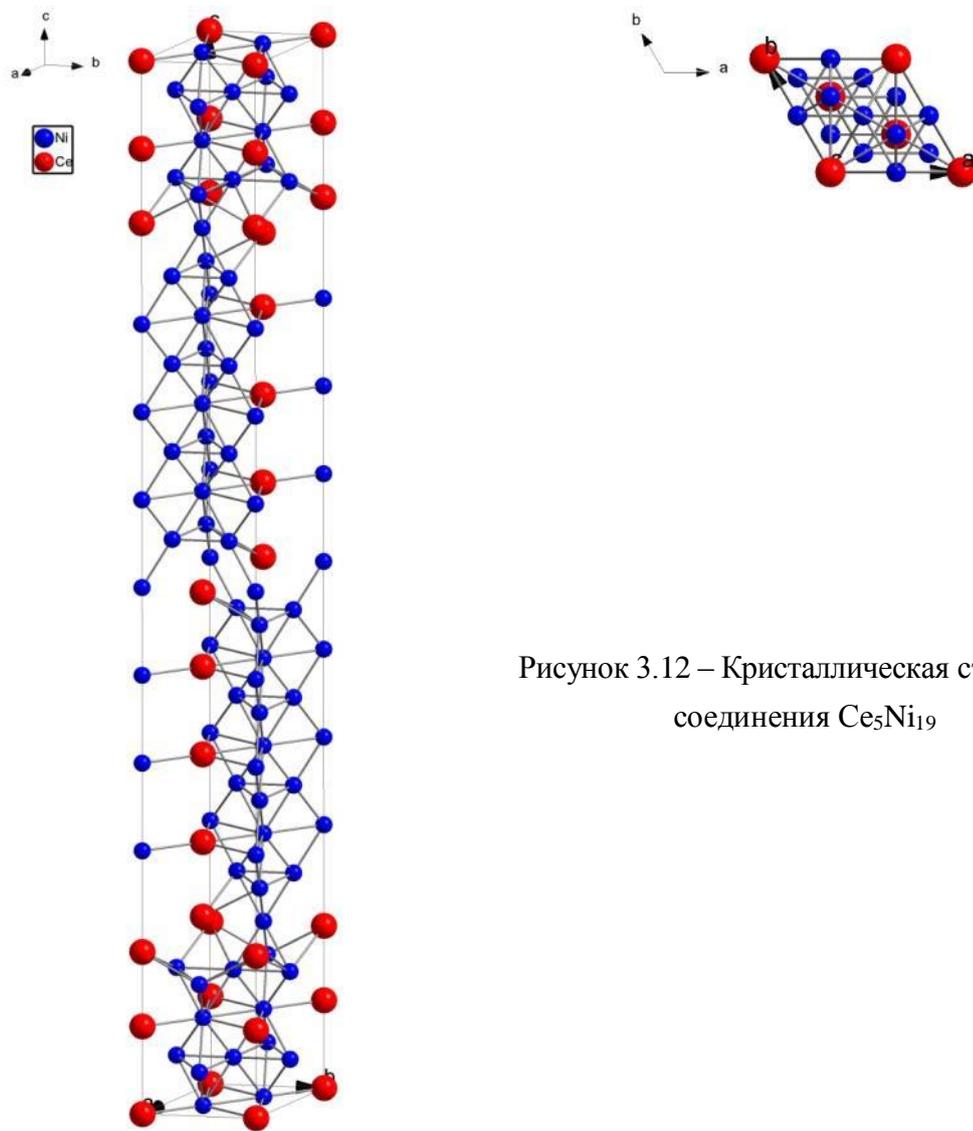


Рисунок 3.12 – Кристаллическая структура соединения  $Ce_5Ni_{19}$

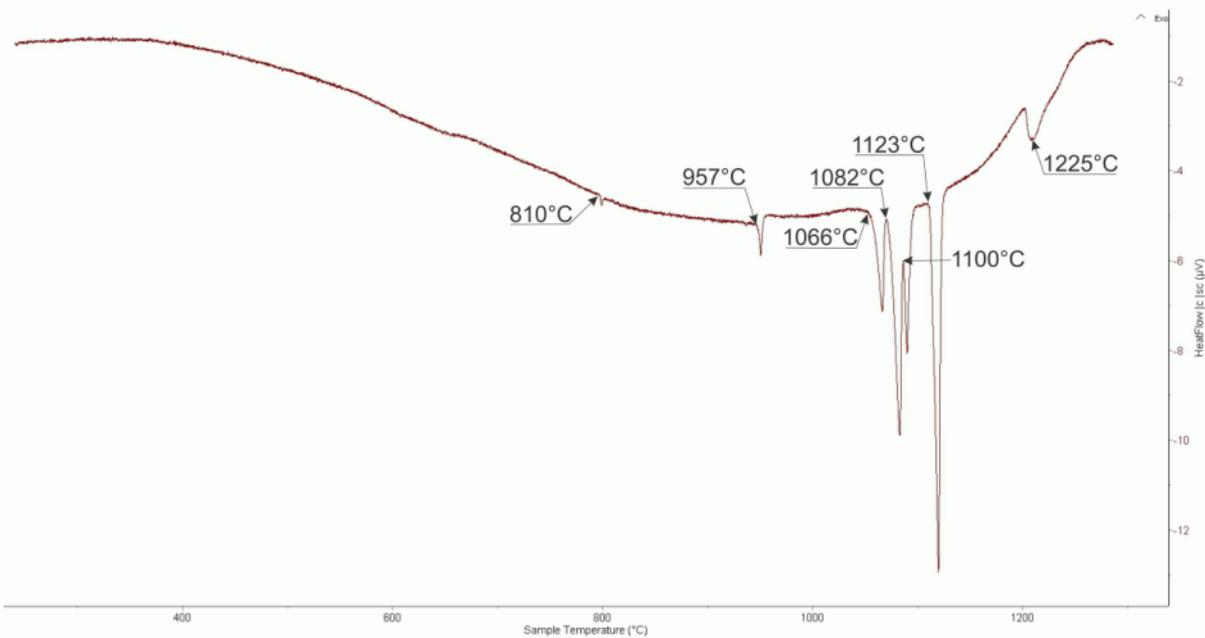


Рисунок 3.13 – Кривая нагрева литого сплава состава  $Ce_5Ni_{19}$  (20.8Ce-79.2Ni)

Проверку температуры и состава этой эвтектики проводили на литом образце состава 34,5Ni-65,5Ce. Полученные результаты показаны в таблицах 3.9 и 3.10 и на рисунке 3.10 в. Микроструктура этого сплава (рис. 3.10 в) демонстрирует небольшое количество первичной фазы CeNi и большое количество эвтектики (CeNi + Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>). Температура эвтектики по данным ДТА составляет 479 °С, состав эвтектики по данным МРСА составляет 33 % (ат.) % Ni. Видно, что наши данные касательно состава и температуры эвтектики очень хорошо согласуются с экспериментальными данными [39, 123, 124] и несколько противоречат данным [114, 125, 126].

Таблица 3.9 – Фазовый состав сплавов системы Ce-Ni и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, % (ат.)			Температура, °С		Путь кристаллизации	Фазовый состав при температуре солидус
№	Ce	Ni	Ликвидус	Солидус		
41	20,8	79,2	1225	1123	L → <b>CeNi<sub>5</sub></b> <sup>1</sup> → Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub> → Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> → CeNi <sub>3</sub> → CeNi <sub>2</sub>	Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
45	65	35	519	484	L → <b>CeNi</b> → эвтектика (CeNi+Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )	CeNi + Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>
46	15	85	-	-	L → <b>CeNi<sub>5</sub></b> → эвтектика ((Ni)+CeNi <sub>5</sub> )	(γFe,Ni) + CeNi <sub>5</sub>

<sup>1</sup> жирным шрифтом показана первичная фаза

Таблица 3.10 – Химический состав фаз литых сплавов системы Ce-Ni по данным МРСА

№	Состав сплава, % (ат.)				Данные МРСА, % (ат.)		
	номинальный		измеренный		Фаза	Ce	Ni
41	20,8	79,2	21,9	78,1	CeNi <sub>5</sub>	17,4	82,6
					Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,5±0,1	78,5±0,1
					Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,8±0,1	77,2±0,1
					CeNi <sub>3</sub>	25,6±0,2	74,4±0,2
					CeNi <sub>2</sub>	32,4	67,6
45	65	35	65,6	34,4	CeNi	50,8±0,2	49,2±0,2
					эвтектика (CeNi + Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )	67,2±0,2	32,8±0,1
46	15	85	14,9	85,1	CeNi <sub>5</sub>	15,5±0,1	84,5±0,1
					эвтектика ((Ni) + CeNi <sub>5</sub> )	8,6±0,1	91,4±0,1

Проверку состава эвтектики L ⇌ (Ni) + CeNi<sub>5</sub> проводили на литом образце состава 15Ce-85Ni. Полученные результаты показаны в табл. 3.9 и 3.10 и на рис. 3.10 г. На

микроструктуре этого сплава (рис. 3.0 г) видна первичная фаза (Ni) и эвтектика ((Ni) + CeNi<sub>5</sub>). Состав этой эвтектики установлен методом МРСА как 91,4 % (ат.) Ni, что хорошо согласуется с данными [24, 39, 123, 126]. Диаграмма состояния системы Ce-Ni с нашими уточнениями представлена на Рисунке 3.14.

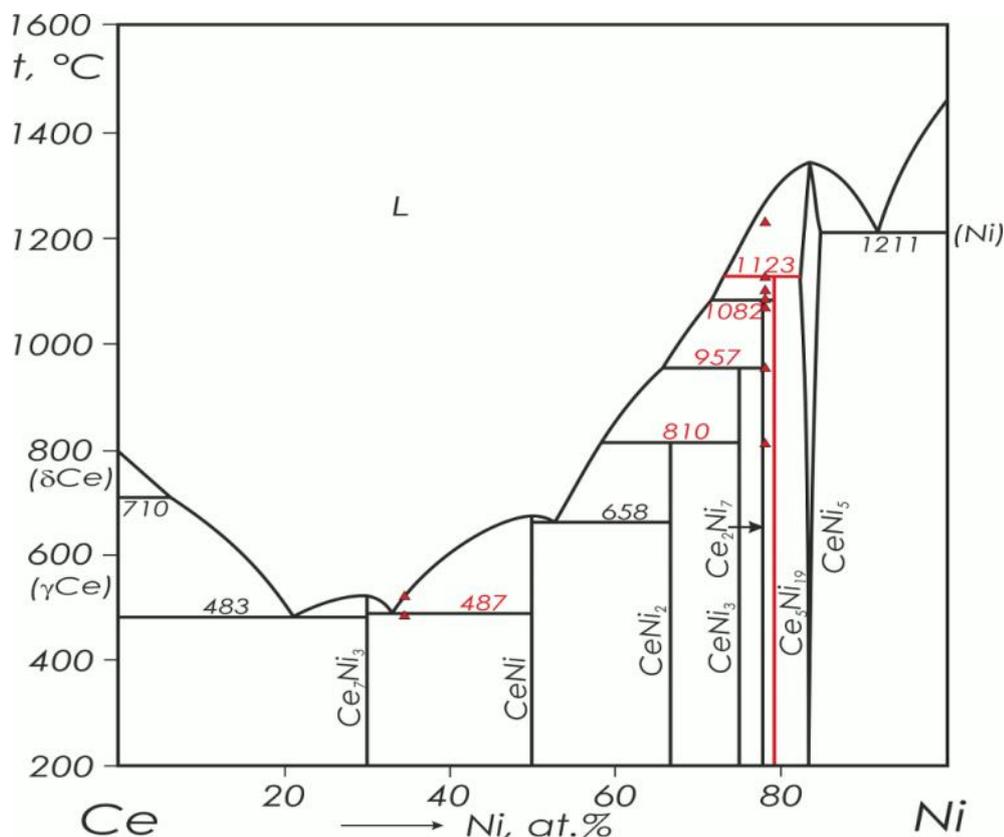


Рисунок 3.14 – Диаграмма состояния системы Ce-Ni [114] с нашими уточнениями:

Δ – данные ДТА на нагреве

## 3.2 Трехкомпонентные системы

### 3.2.1 Система La-Fe-C

Как было отмечено в Разделе 1, литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Fe-C ограничиваются лишь одной работой [140], в которой на основе данных МСА и РФА отожженных при 400 °C образцов представлено изотермическое сечение системы при 400 °C во всей области концентраций (рис. 1.20). Однако данные о фазовых равновесиях в системе La-Fe-C при кристаллизации полностью отсутствуют, также как нет никакой информации о температуре и характере образования тройных соединений. Поэтому диаграмма состояния системы La-Fe-C изучена в данной работе при кристаллизации во всей области концентраций на литых и отожженных при

подсолидусной температуре сплавах 27 различных составов методами ДТА, РФА, МСА и МРСА. Проекция поверхностей ликвидус и солидус системы La-Fe-C во всей области концентраций, построенные по результатам данного исследования, показаны на рисунке 3.15. Составы исследованных образцов, а также фазовый состав сплавов приведены в табл. 3.11. Кристаллическая структура и параметры решетки всех фаз системы La-Fe-C показаны в таблице 3.12. Микроструктура некоторых литых и отожженных образцов представлена на рисунках 3.16-3.21.

### 3.2.1.1 Тройное соединение $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ ( $\tau$ )

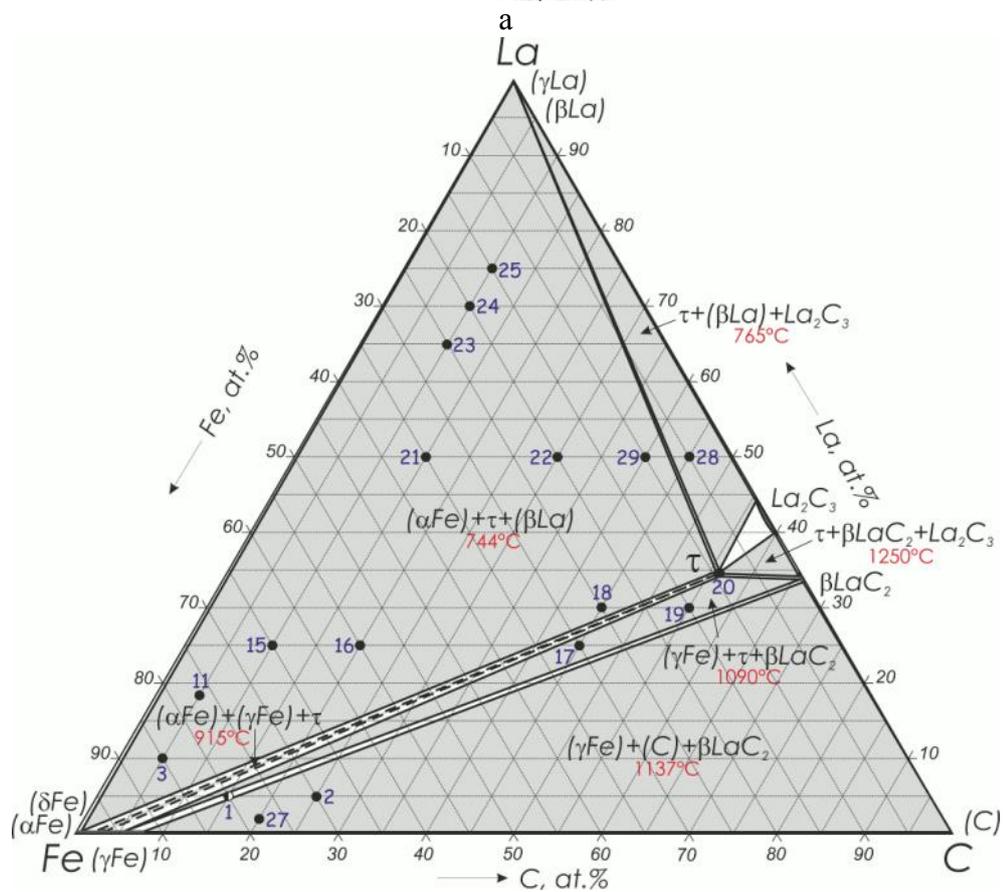
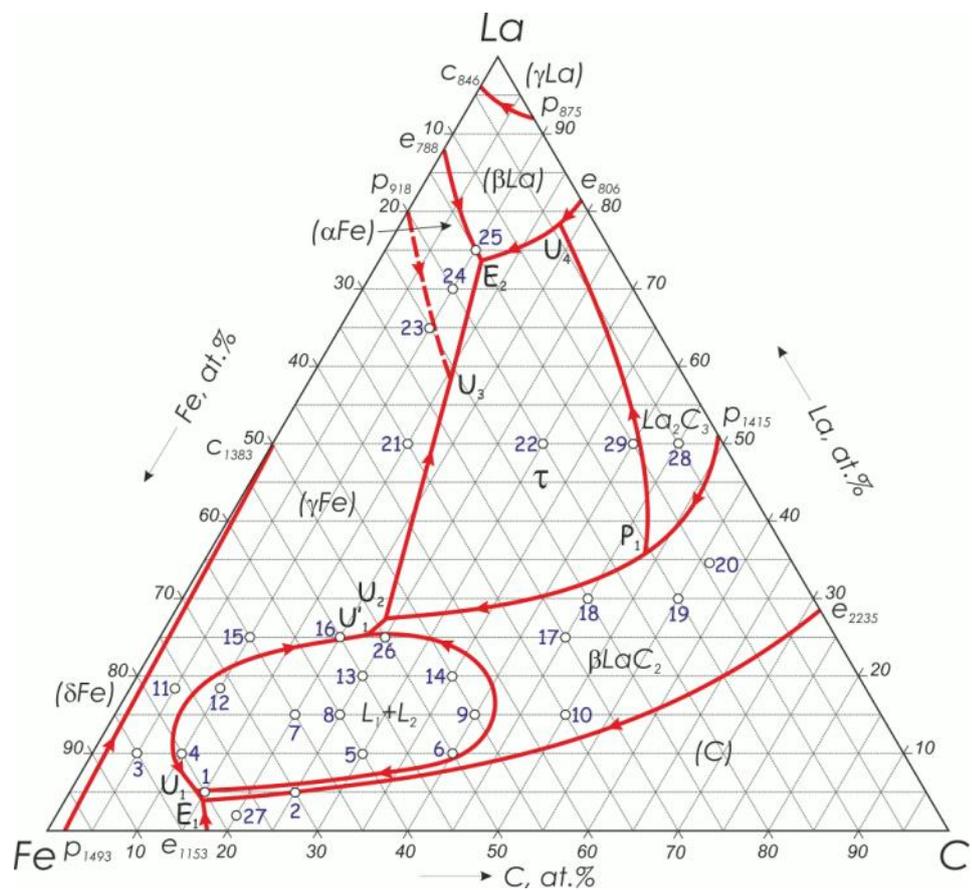
Тройное соединение  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ) (структура типа  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ ,  $hP24-P6_3/m$ ) наблюдали на литых образцах, что указывает на его образование с участием жидкой фазы. Рентгенограмма литого образца № 29, содержащего  $\tau$ -фазу, показана на рис. 3.22. Микроструктура этого литого образца приведена на рис. 3.16 а. Тройное соединение не показывает изменений параметров решетки, что указывает на то, что  $\tau$  не имеет заметной области гомогенности (табл. 3.12).

### 3.2.1.2 Поверхность ликвидус

Проекция поверхности ликвидус системы La-Fe-C (рис. 3.15 а) характеризуется наличием полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ( $\delta\text{Fe}$ ), ( $\gamma\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Fe}$ ), ( $\gamma\text{La}$ ), ( $\beta\text{La}$ ) и (C), бинарных соединений  $\beta\text{LaC}_2$  и  $\text{La}_2\text{C}_3$  и тройного соединения  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ).

Наиболее примечательной особенностью системы La-Fe-C является образование области не смешиваемости в жидкой фазе  $L_1 + L_2$ , который изолирован в тройной системе. Так как он пересекает два поля первичной кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Fe}$ ) и  $\beta\text{LaC}_2$ , то при 1410 °C происходит инвариантное синтектическое четырехфазное равновесие  $L_1 + L_2 \rightleftharpoons (\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2$ . Следует отметить, что в бинарной системе La-Fe в работе [27, 38] предсказан метастабильный купол расслоения, который, вероятно, становится стабильным в тройной системе La-Fe-C. Следовательно, добавка углерода стабилизирует купол расслоения в жидкой фазе.

Сплавы №№ 4-9, 12-14 и 26 расположены в области расслоения жидкой фазы. После охлаждения эти сплавы имеют два разных состава, один богатый Fe ( $L_1$ ), а другой обедненный Fe ( $L_2$ ). Макроструктура большинства этих сплавов представляет собой, так



б

○ – состав исследованных сплавов, ○ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец  
 Рисунок 3.15 – Проекция поверхностей ликвидус (а) и солидус (б) системы Fe-La-C, построенные по результатам данной работы

Таблица 3.11 – Фазовый состав изученных сплавов системы Fe-La-C и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, ат. %				Температура, °C		Фазовый состав при температуре солидус
№	La	Fe	C	Ликвидус	Солидус	
1	5	80	15	1421	1090	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub>
2	5	70	25	1150	1137	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
3	10	85	5	1414	739	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
4	10	80	10	1432	744	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
5	10	60	30	-	1137	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
6	10	50	40	-	1141	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
7	15	65	20	-	740	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
8	15	60	25	-	-	( $\alpha$ Fe) + $\tau$
9	15	45	40	-	1136	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
10	15	35	50	-	-	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
11	18	77	5	1424	744	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
12	18	72	10	1416	740	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
13	20	55	25	-	-	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
14	20	45	35	-	-	( $\gamma$ Fe) + $\tau$ + $\beta$ LaC <sub>2</sub>
15	25	65	10	1423	738	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
16	25	55	20	1424	742	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
17	25	30	45	-	1093	( $\gamma$ Fe) + $\tau$ + $\beta$ LaC <sub>2</sub>
18	30	25	45	-	737	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
19	30	15	55	-	1090	( $\gamma$ Fe) + $\tau$ + $\beta$ LaC <sub>2</sub>
20	34.4	9.4	56.2	-	1250	La <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + $\tau$ + $\beta$ LaC <sub>2</sub>
21	50	35	15	835	742	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
22	50	20	30	1085 <sup>↓</sup> <sup>1</sup>	743	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
23	65	25	10	774 <sup>↓</sup>	745	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
24	70	20	10	763 <sup>↓</sup>	744	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
25	75	15	10	754 <sup>↓</sup>	743	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
26	25	50	25	1430	740	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)
27	2	78	20	1154	1138	( $\gamma$ Fe) + $\beta$ LaC <sub>2</sub> + (C)
28	50	5	45	1025	765	La <sub>2</sub> C <sub>3</sub> + $\tau$ + ( $\beta$ La)
29	50	10	40	-	745	( $\alpha$ Fe) + $\tau$ + ( $\beta$ La)

<sup>1</sup>↓ – данные ДТА при охлаждении

Таблица 3.12 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Fe-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Сплав	Ссылка
$\delta\text{Fe}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.9315$	-	[24]
$\gamma\text{Fe}$	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.6467$	при 915 °C	[24]
$\alpha\text{Fe}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
		$a = 2.869(1)$	25La-55Fe-20C (№16), литой	ДР <sup>1</sup>
		$a = 2.868(1)$	30La-25Fe-45C (№18), литой	ДР
		$a = 2.871(1)$	50La-10Fe-40C (№29), литой	ДР
$\varepsilon\text{Fe}$	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 4.68, c = 3.96$	при 25 °C, 13 ГПа	[24]
$\gamma\text{La}$	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4.26$	при >865 °C	[24]
$\beta\text{La}$	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5.303$	при >310 °C	[24]
$\alpha\text{La}$	$\alpha\text{La},$ $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3.7740, c = 12.171$	при 25 °C	[24]
		$a = 3.777(1),$ $c = 12.180(4)$	50La-10Fe-40C (№29), литой	ДР
(C)	C-graphite, $hP4-P6_3/mmc$	$a = 2.4612, c = 6.7090$	-	[24]
$\beta\text{LaC}_2$	$\text{CaF}_2, cF12-Fm-3m$	$a = 6.022$	-	[53]
$\alpha\text{LaC}_2$	$\text{CaC}_2, tI6-I4/mmm$	$a = 3.937(1), c = 6.580(2)$	-	[54]
$\text{La}_2\text{C}_3$	$\text{Pu}_2\text{C}_3, cI40-I-43d$	$a = 8.817(4)$	-	[62]
$\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$	$\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6,$ $hP24-P6_3/m$	$a = 8.7926, c = 16.0459$	-	[141]
		$a = 8.797(2),$ $c = 16.06(1)$	30La-25Fe-45C (№18), литой	ДР
		$a = 8.801(1),$ $c = 16.075(7)$	50La-10Fe-40C (№29), литой	ДР
$\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B},$ $tP68-P4_2/mnm$	$a = 8.819(2),$ $c = 12.142(6)$	-	[143]

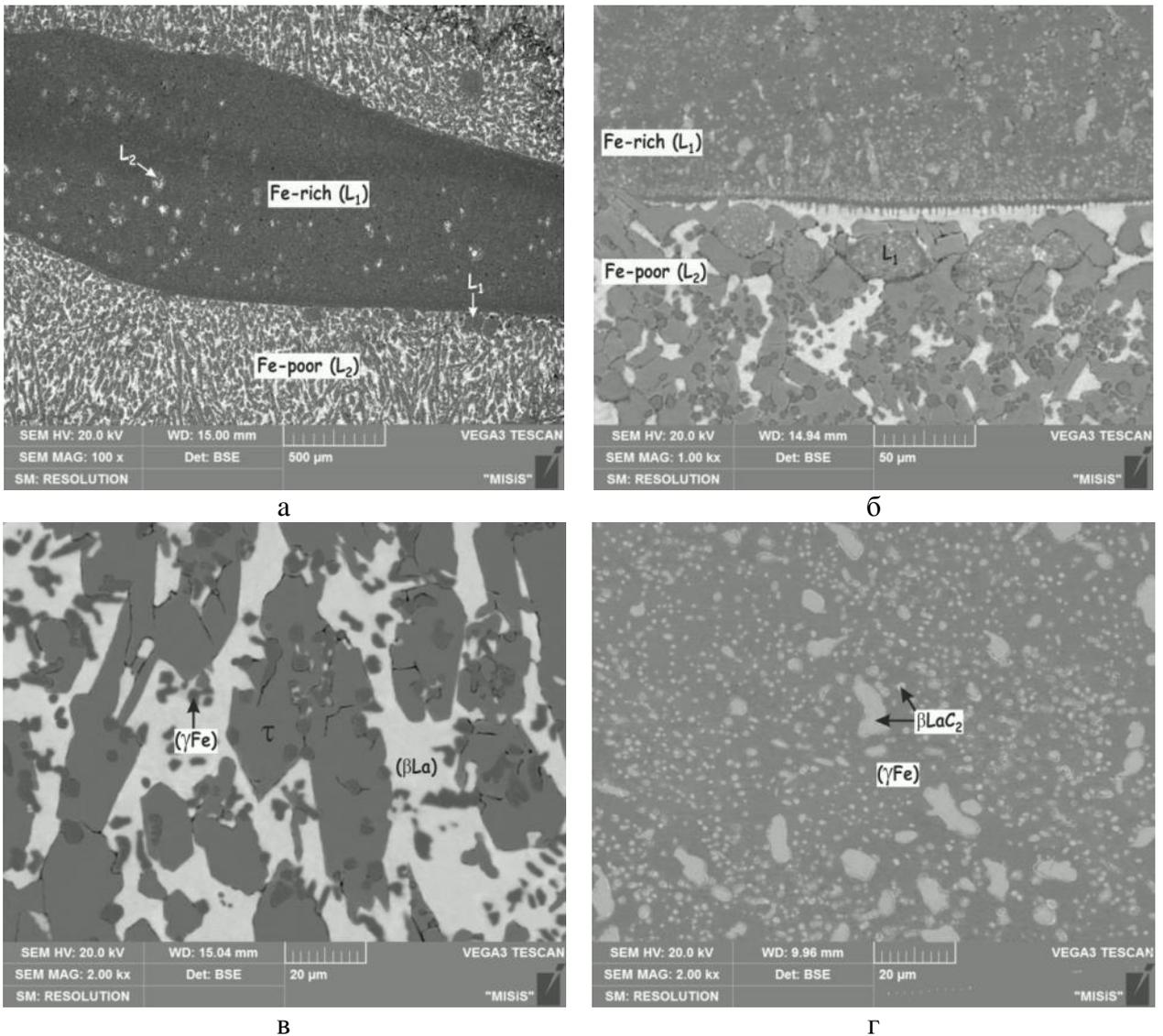
<sup>1</sup> ДР – результаты данной работы

называемую оболочечную структуру, т.е. ядро, сформированное жидкой фазой с меньшей объемной долей, заключенное в оболочку из жидкой фазы с большей объемной долей в

расплаве. Однако, формирование оболочечной структуры в сплаве возможно исключительно при условии существования значительного градиента температур между центром и поверхностью затвердевающего образца. В некоторых сплавах наблюдали также так называемую капельную структуру, образованную затвердевшей жидкой фазой с большей объемной долей, в которую заключены затвердевшие капли жидкой фазы, имеющей меньшую объемную долю в расплаве.

На рис. 3.16 *а* показана одна из типичных макроскопических морфологий, наблюдаемая в сплаве № 5, который расположен внутри купола расслоения. Поперечный разрез слитка четко показывает наличие двух частей, центральную часть жидкости  $L_1$  богатой железом (темная часть), окруженную жидкостью  $L_2$  обедненной железом (светлая часть). Видно также, что разделение фаз не является полным; некоторые капли жидкости  $L_1$  наблюдаются в жидкости  $L_2$ , а некоторые капли  $L_2$  наблюдаются в жидкости  $L_1$ . Богатые железом капли жидкости  $L_1$  в основном собрались вблизи границы между светлой и темной областями (рис. 3.15 *б*). Видно, что этот сплав претерпевает целый ряд фазовых превращений в процессе охлаждения. На микроструктуре светлой зоны обедненной Fe, которая также содержит много темных сферических капель жидкости  $L_1$ , видна первичная ( $\gamma$ Fe)-фаза (темные зерна),  $\tau$ -фаза (серые зерна) и ( $\beta$ La)-фаза (светлая матрица) (рис. 3.16 *в*). На микроструктуре темной зоны богатой Fe, которая показанная на рис. 3.16 *г*, видна первичная  $\beta$ LaC<sub>2</sub>-фаза (светлые зерна) и ( $\gamma$ Fe)-фаза (темная матрица).

Макроструктура образца № 8, которая показана на рис. 3.17 *а*, также демонстрирует наличие разрыва смешиваемости в жидкой фазе. Структура этого сплава характеризуется двухслойной морфологией. Разделение двух жидкостей не богатую Fe ( $L_1$ , темная область) и обедненную Fe ( $L_2$ , светлая область) очевидно из-за сильного контраста в режиме отраженных электронов. Поперечный разрез слитка четко показывает центральную часть жидкости  $L_2$  (темная область), окруженную жидкостью  $L_1$  (светлая область) (рис. 3.17 *а, б*). В процессе охлаждения две жидкости  $L_1$  и  $L_2$  имеют свой собственный путь кристаллизации. На рисунке 3.17 *в* показана микроструктура закристаллизовавшейся жидкости  $L_2$  (светлая область на рис. 3.17 *а, б*) при большем увеличении. Микроструктура состоит из первичной  $\beta$ LaC<sub>2</sub>-фазы (светло-серые зерна),  $\tau$ -фазы (серые зерна), ( $\gamma$ Fe)-фазы (темно-серые зерна), ( $\beta$ La)-фазы (светлые участки), эвтектики (( $\beta$ La) +  $\tau$ ) и сферических капель жидкости  $L_1$ . На рис. 3.17 *г* показана микроструктура закристаллизовавшейся жидкости  $L_1$  (темная область на рис. 3.17 *а, б*) Микроструктура состоит в основном из эвтектических колоний (( $\gamma$ Fe) +  $\beta$ LaC<sub>2</sub>).



а – макроструктура,  $\times 100$ ; б – микроструктура вблизи границы,  $\times 1000$ ;  
 в – обедненная Fe область ( $L_2$ ),  $\times 2000$ ; г – обогащенная Fe область ( $L_1$ ),  $\times 2000$   
 Рисунок 3.16 – Микро- и макроструктура литого сплава 10La-60Fe-30C (№5)

Поперечный разрез образца № 14 показан на рис. 3.18 а. Макроструктура ясно показывает наличие разделения жидкой фазы  $L \rightarrow L_1 + L_2$  (рис. 3.18 а, б). После завершения макроскопического разделения жидкой фазы в сплаве № 14, жидкости  $L_1$  и  $L_2$  имеют различный химический состав и, соответственно, различные пути кристаллизации. Микроструктура областей  $L_1$  и  $L_2$  показана на рис. 3.18 в и г, соответственно, при большем увеличении. На микроструктуре закристаллизовавшейся жидкости  $L_2$  присутствуют участки жидкости  $L_1$  неправильной формы, поскольку фаза  $L_1$  затвердевает после фазы  $L_2$ . В области кристаллизовавшейся обедненной Fe жидкости  $L_2$ , помимо участков жидкости  $L_1$  неправильной формы, присутствует первичная  $\beta\text{LaC}_2$ -фаза (светло-серые зерна),  $\tau$ -фаза (серые зерна),  $(\beta\text{La})$ -фаза (светлая фаза) и тройная эвтектика  $((\gamma\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau)$ .

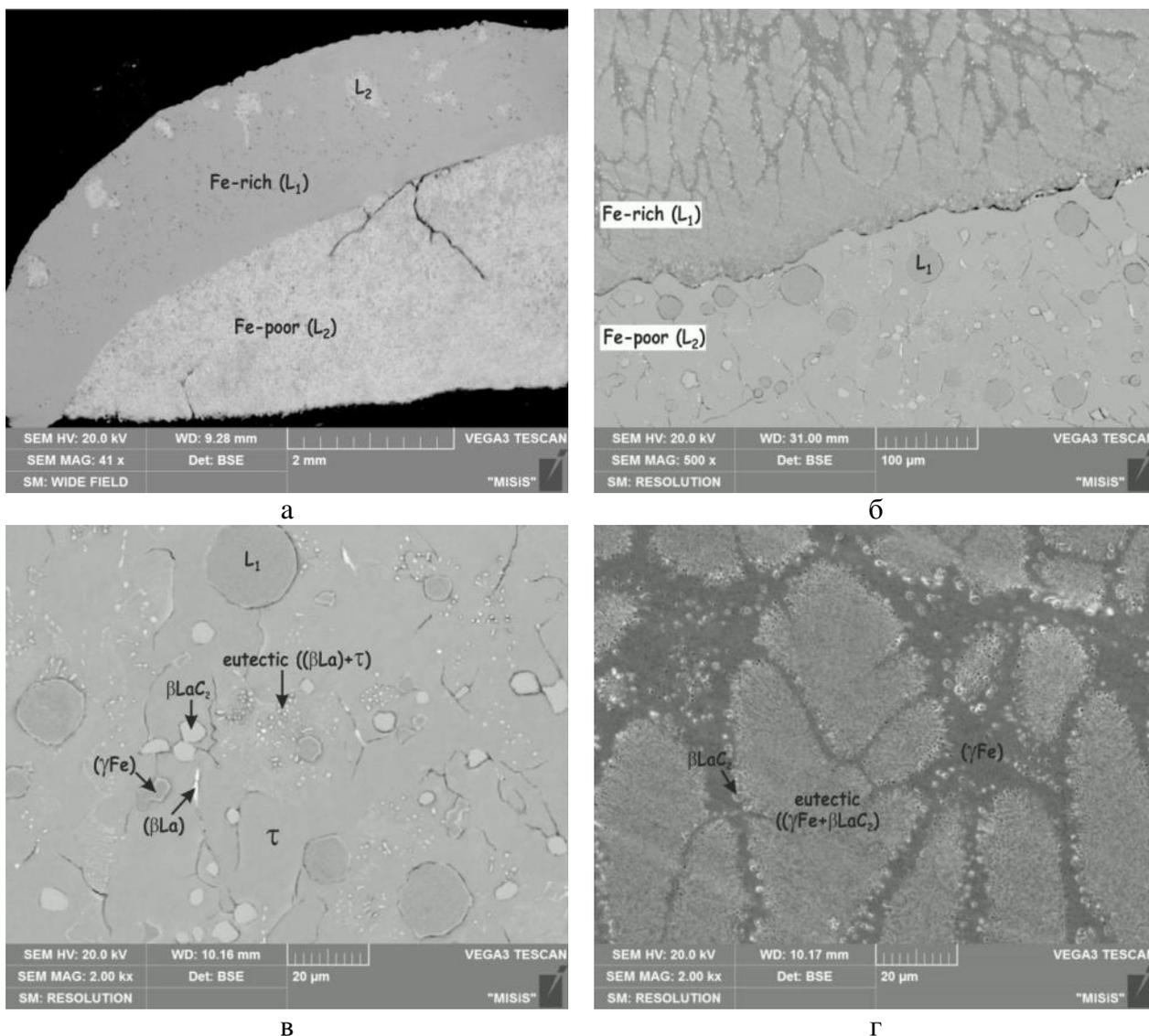
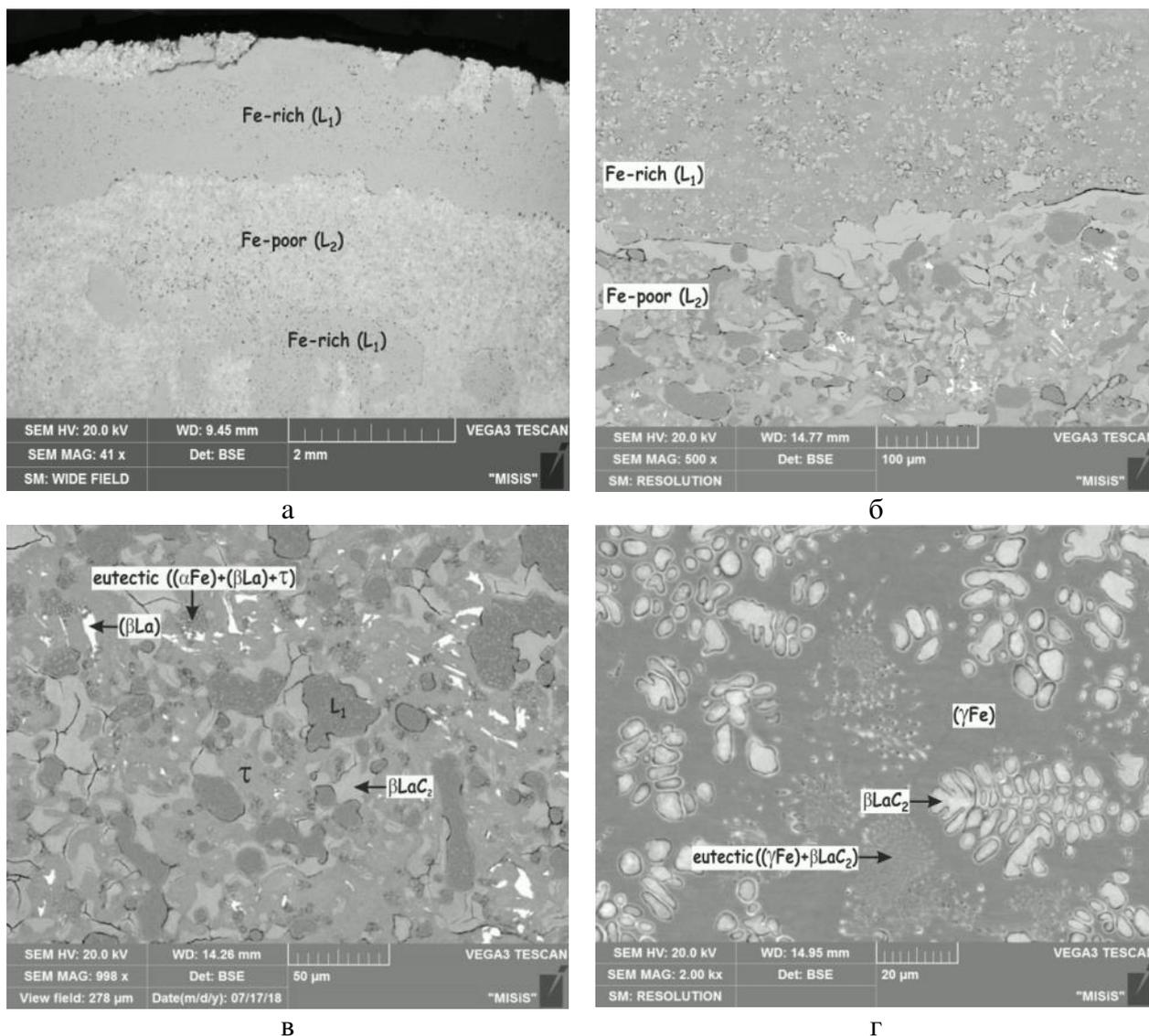


Рисунок 3.17 – Микро- и макроструктура литого сплава 15La-60Fe-25C (№8)

Макроструктура сплавов №№ 4, 7 и 12 существенно отличается от макроструктуры указанных выше образцов. В этих сплавах область несмешиваемости в жидкой фазе проявляется в виде капелек обедненной Fe жидкости ( $L_2$ ) в богатой Fe жидкости ( $L_1$ ). На рис. 3.19, показана классическая микроструктура капельного типа, на примере сплава № 7, возникающая в результате разделения фаз в жидком состоянии. В темной части, соответствующей богатой Fe жидкости ( $L_1$ ), видна первичная  $\beta\text{LaC}_2$ -фаза (светлые зерна) и ( $\gamma\text{Fe}$ )-фаза (темная матрица) (рис. 3.19 з), тогда как в светлых капельках обнаружены первичные дендриты ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы (темные),  $\tau$ -фаза (серые зерна), ( $\beta\text{La}$ )-фаза (белые зерна), бинарная эвтектика ( $(\beta\text{La}) + \tau$ ) и тройная эвтектика ( $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$ ) (рис. 3.19 в). Капли обедненной Fe жидкости ( $L_2$ ) сосредоточены главным образом в верхней части слитка. В

некоторых светлых каплях жидкости  $L_2$  также наблюдаются сферические капли жидкости  $L_1$ . Микроструктура образцов № 4 и № 12 (рис. 3.20) также содержит капли обедненной Fe жидкости ( $L_2$ ) в богатой Fe жидкости ( $L_1$ ), хотя количество этих капель значительно меньше, чем в сплаве № 7 (рис. 3.19). Из-за разницы в плотности капли обедненной Fe жидкости ( $L_2$ ) всплывают в богатой Fe жидкости ( $L_1$ ). Микроструктура сплава № 26 также является капельного типа, однако в этом сплаве наблюдали богатые железом капли жидкости ( $L_1$ ) в обедненной железом жидкости ( $L_2$ ).



а – макроструктура,  $\times 41$ ; б – микроструктура вблизи границы,  $\times 500$ ;

в – обедненная Fe область ( $L_2$ ),  $\times 998$ ; г – обогащенная Fe область ( $L_1$ ),  $\times 2000$

Рисунок 3.18 – Микро- и макроструктура литого сплава 20La-45Fe-35C (№14)

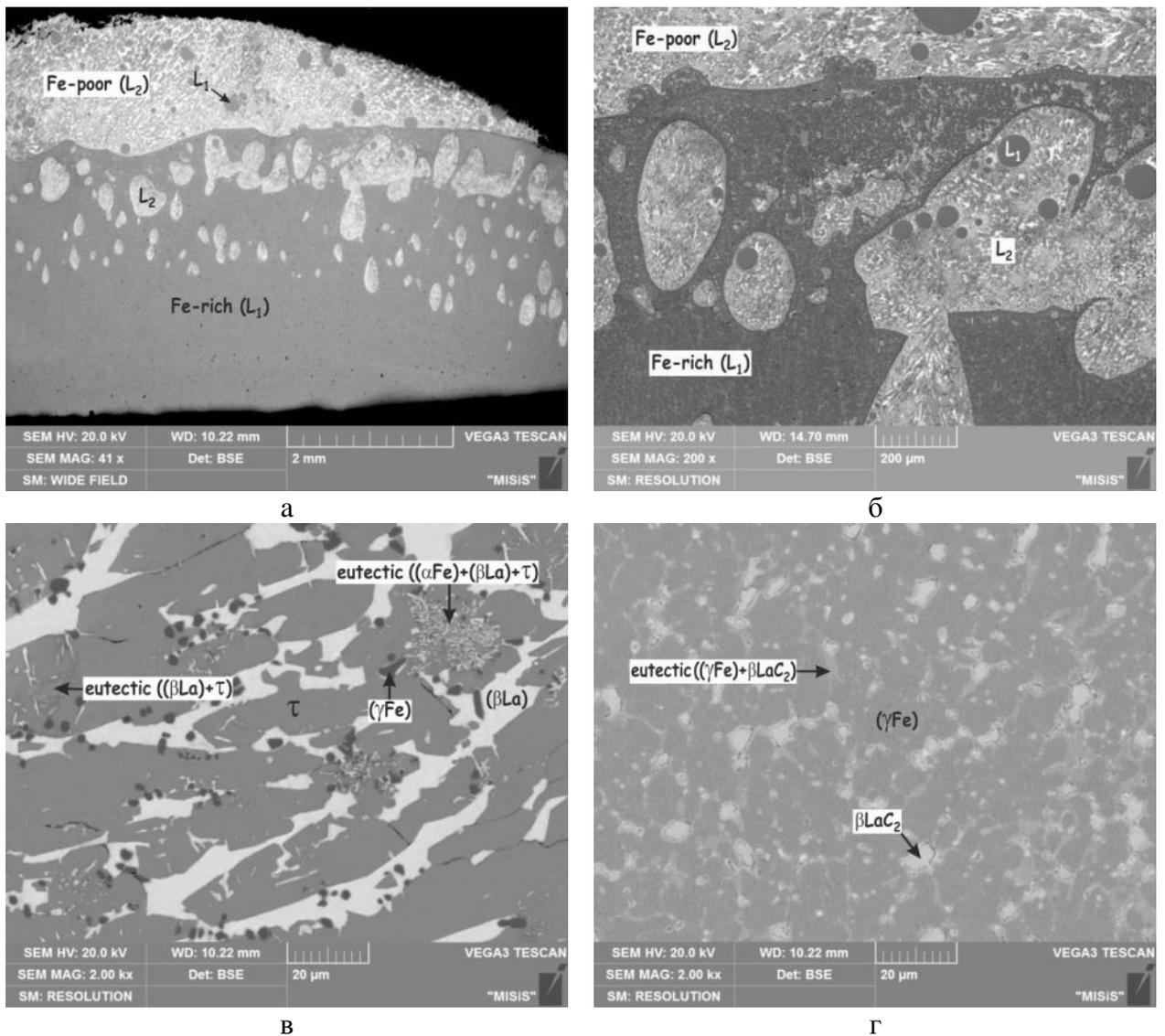


Рисунок 3.19 – Микро- и макроструктура литого сплава 15La-65Fe-20C (№7)

Микроструктура сплавов № 3 и № 11 (рис. 3.21 б) свидетельствует об отсутствии несмешиваемости в жидкой фазе, а отображает гомогенно распределенные первичные дендриты ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы (темные),  $\tau$ -фазу (серые зерна) и ( $\beta\text{La}$ )-фазу. Это свидетельствует о том, что моновариантная кривая, которая ограничивает область несмешиваемости в жидкой фазе, проходит между составами сплавов №№ 4, 12 и №№ 3, 11 (рис. 3.20, 3.21 б).

Кроме области несмешиваемости, на поверхности ликвидус также присутствуют поля первичной кристаллизации фаз на основе компонентов, бинарных соединений и тройного соединения (рис. 3.15). Области первичной кристаллизации фаз  $\delta\text{Fe}$  и  $\gamma\text{La}$  очень узкие и примыкают к Fe-углу и La-углу, соответственно. Поле первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы граничит с полями первичной кристаллизации большинства фаз ( $\delta\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Fe}$ ),

(C),  $\beta\text{LaC}_2$  и  $\tau$ . Только фазы  $\text{La}_2\text{C}_3$ , ( $\beta\text{La}$ ) и ( $\gamma\text{La}$ ) не находятся в равновесии с ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазой. Сплавы №№ 3, 11, 15, 16, 21, 23 расположены в области первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы с типичной дендритной формой первичных зерен. Типичная микроструктура сплава из области первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы показана на рис. 3.21 б.

Сплавы №2 и №27 расположены в области первичной кристаллизации (C) графита. В качестве примера на рис. 3.21 в показана микроструктура литого сплава №2. После кристаллизации первичных сферических зерен графита (C) (черные зерна) в этом сплаве кристаллизуется карбид  $\beta\text{LaC}_2$  (белые дендриты), а затем ( $\gamma\text{Fe}$ )-фаза (серая матрица). Сплавы №№ 1, 10, 17-20 расположены в области первичной кристаллизации карбида  $\beta\text{LaC}_2$ . Наблюдение первичного графита (C) в сплавах №2 и №27 (рис. 3.21 в) в отличие от первичного карбида  $\beta\text{LaC}_2$  в сплавах № 1 и № 10 (рис. 3.21 з) позволило нам определить положение моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons (C) + (\beta\text{LaC}_2)$  как показано на рисунке 3.10. В то же время в сплаве № 1 (рис. 3.21 з) наблюдается чрезвычайно тонкая эвтектика ( $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2$ ).

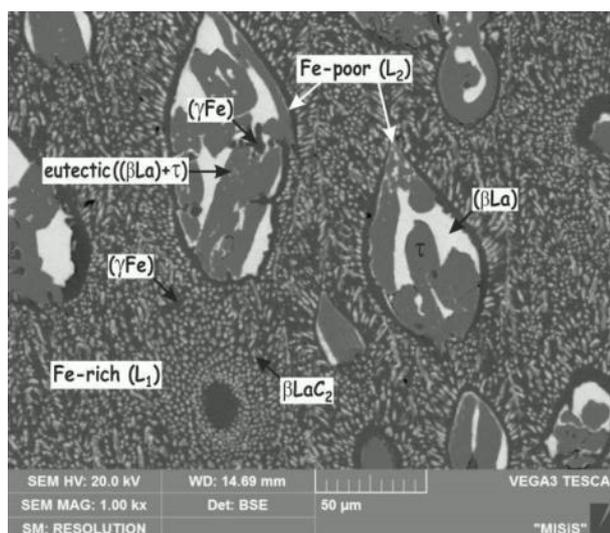
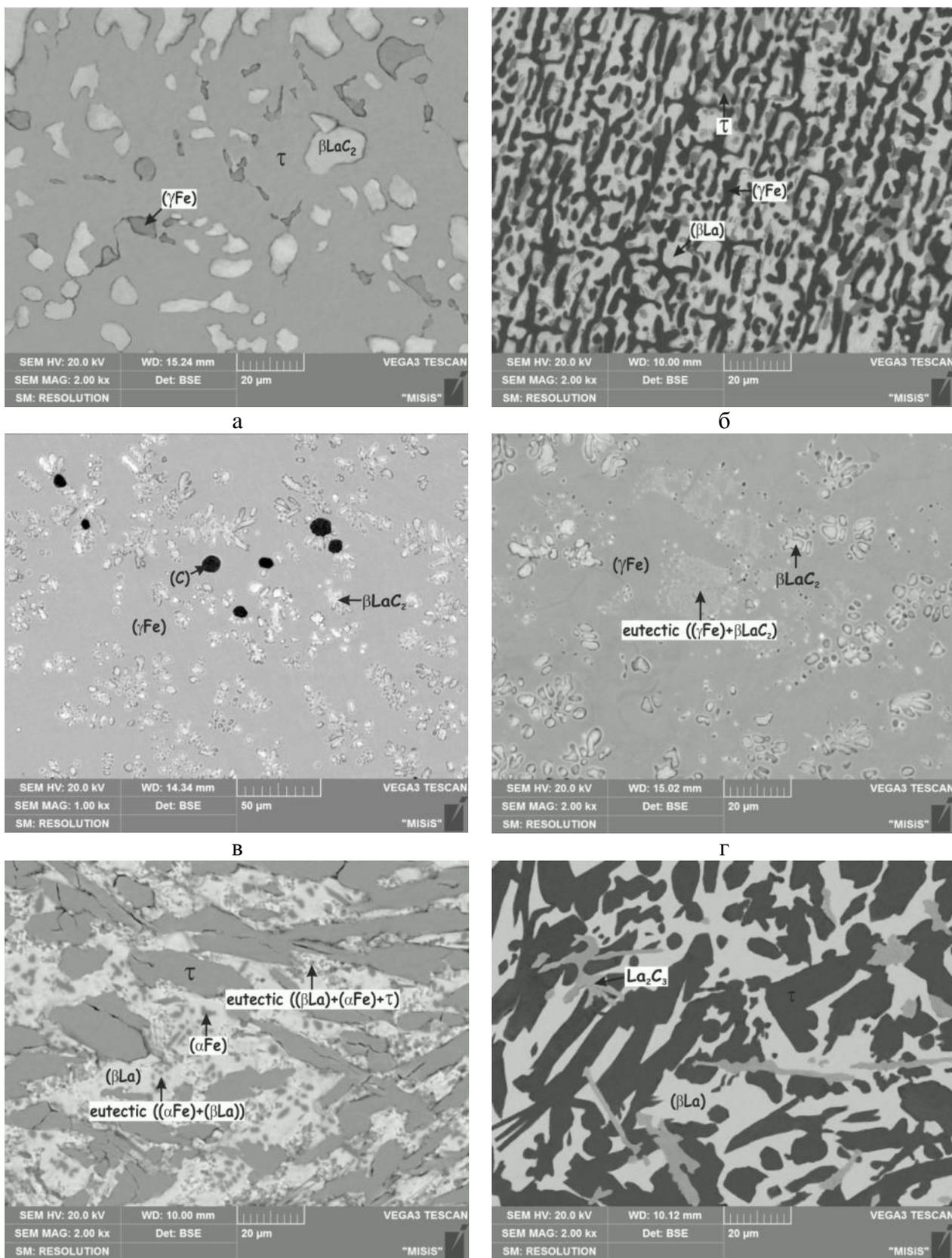


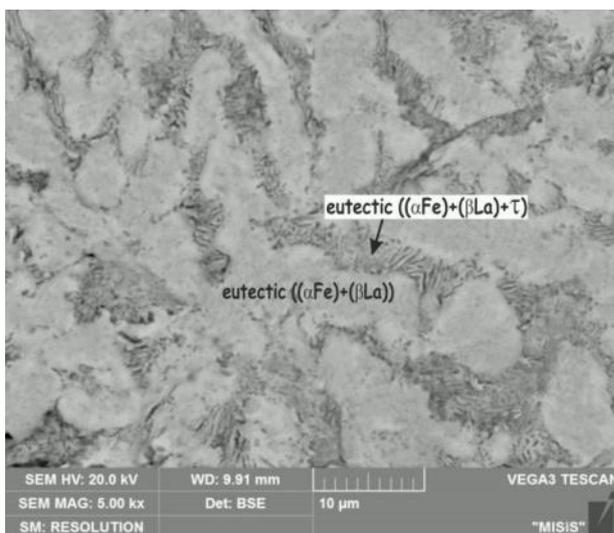
Рисунок 3.20 – Микроструктура литого сплава 10La-80Fe-10C (№4),  $\times 1000$

Границы области первичной кристаллизации  $\tau$ -фазы определяли в основном из микроструктуры сплавов № 22 и № 29. В сплаве № 22 (рис. 3.21 д) кристаллизация продолжается образованием ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы, затем образуется бинарная эвтектика ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\beta\text{La}$ ) и заканчивается кристаллизация образованием тройной эвтектики ( $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$ ). Положение моновариантной кривой совместной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы и  $\tau$  видно из наблюдения первичной ( $\gamma\text{Fe}$ )-фазы в образцах №№ 21, 23 и 24 в отличие от первичной

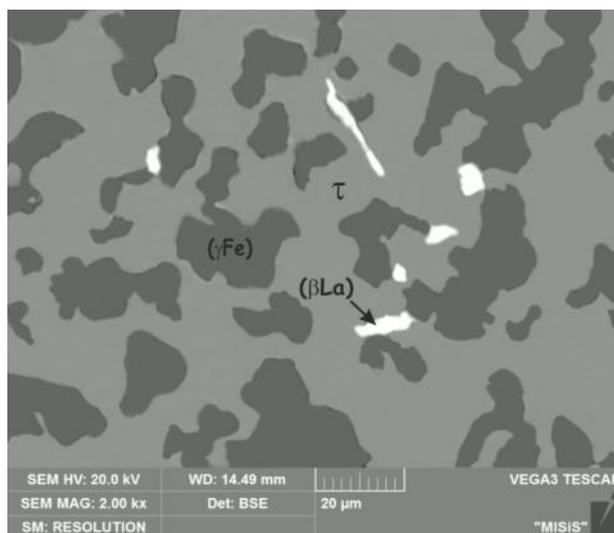


а – 34.4La-9.4Fe-56.2C (№20), литой,  $\times 2000$ ; б – 18La-77Fe-5C (№11), литой,  $\times 2000$ ;  
 в – 5La-70Fe-25C (№2), литой,  $\times 1000$ ; г – 5La-80Fe-15C (№1), литой,  $\times 2000$ ;  
 д – 50La-20Fe-30C (№22), литой  $\times 2000$ ; е – 50La-5Fe-45C (№28), литой,  $\times 2000$ ;

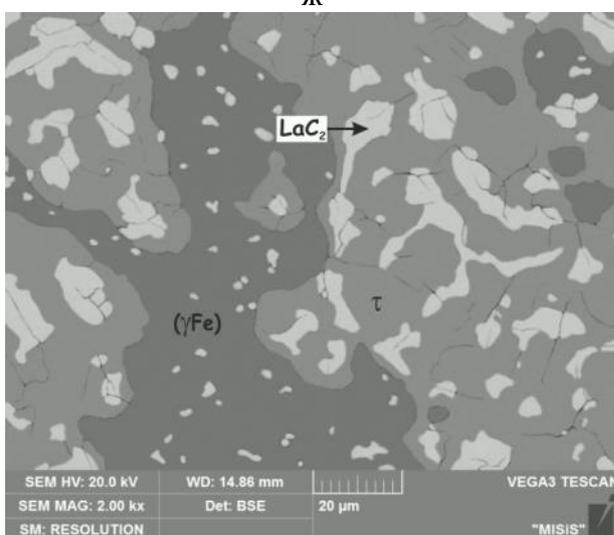
Рисунок 3.21 – Микроструктура сплавов системы La-Fe-C



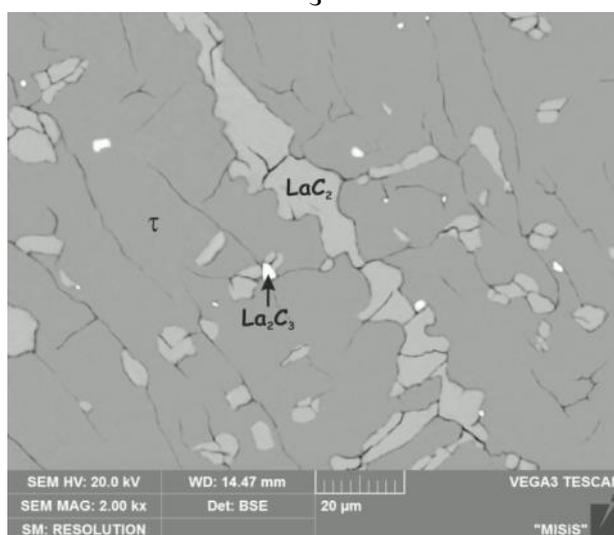
Ж



З



И



Й

ж – 75La-15Fe-10C (№25), литой,  $\times 5000$ ; з – 45La-25Fe-30C (№18), отож. при 700 °С,  $\times 2000$ ;  
 и – 45La-30Fe-25C (№17), отож. при 1050 °С,  $\times 2000$ ;  
 й – 34.4La-9.4Fe-56.2C (№20), отож при 1200°С,  $\times 2000$

Рисунок 3.21 – Продолжение

$\tau$ -фазы в образце № 22 (рис. 3.21 д). Небольшое количество первичных дендритов ( $\gamma\text{Fe}$ ) в сплавах №№ 21, 23 и 24 указывает на то, что моновариантная кривая, разделяющая поля первичной кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Fe}$ ) и  $\tau$ , расположена вблизи этих сплавов (рис. 3.15). Поскольку состав тройного соединения  $\tau$  находится за пределами его поля первичной кристаллизации, следовательно, тройное соединение плавиться иконгруэнтно. Понижение температуры вдоль кривых  $P_1U_1$  и  $P_1U_2$  от точки  $P_1$  до  $U_1$  и  $U_2$  указывает на то, что  $\tau$ -фаза образуется по перитектической реакции  $L + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$  при 1250 °С.

Сплав № 28 (рис. 3.21 е) расположен в области первичной кристаллизации карбида  $\text{La}_2\text{C}_3$ . Кристаллизации этого сплава продолжается образованием  $\tau$ -фазы (темные зерна) и

заканчивается кристаллизацией образованием ( $\beta\text{La}$ )-фазы (белые зерна). Наблюдение первичной  $\tau$ -фазы в сплаве № 29 в отличие от первичной  $\text{La}_2\text{C}_3$ -фазы в образце № 28 (рис. 3.21 е) позволило определить, что моновариантная кривая совместной кристаллизации фаз  $\text{La}_2\text{C}_3$  и  $\tau$  ( $\gamma\text{Fe}$ ) проходит между составами сплавов №28 и №29 (рис. 3.15 а)

Границы области первичной кристаллизации фазы ( $\beta\text{La}$ ) определены в основном из микроструктуры сплава № 25. В этом сплаве образуются две эвтектики: бинарная ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\beta\text{La}$ ) и тройная ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\beta\text{La}$ ) + Fig (рис. 3.21 ж). Следовательно, этот сплав находится на моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ . Кристаллизация сплава № 25 начинается с образования бинарной эвтектики ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\beta\text{La}$ ) и заканчивается образованием тройной эвтектики ( $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$ ) (рис. 3.21 ж). Первичные зерна в этом сплаве не наблюдаются. Следует отметить, что морфология этих эвтектик не может быть хорошо различима вследствие сильной коррозии сплавов в богатой лантаном области.

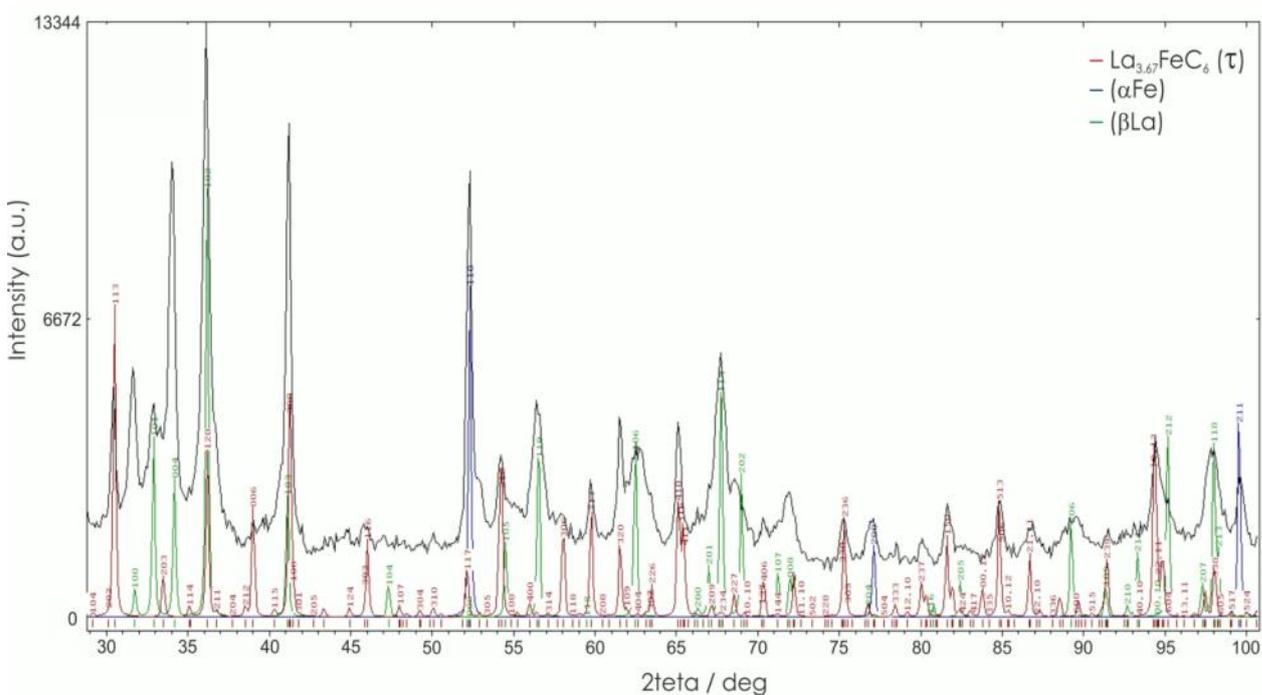


Рисунок 3.22 – Рентгенограмма литого сплава 50La-10Fe-40C (№29)

### 3.2.1.3 Поверхность солидус

Поверхность солидус системы La-Fe-C построена по результатам ДТА, РФА, МСА и МРСА (таблицы 3.11, 3.12) и приведена на рис. 3.15 б. При температуре солидус в равновесиях принимают участие семь фаз, а именно, фазы на основе компонентов ( $\gamma\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Fe}$ ), ( $\beta\text{La}$ ), (C), фазы на основе бинарных соединений  $\beta\text{LaC}_2$ ,  $\text{La}_2\text{C}_3$  и фаза на основе

тройного соединения  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ). Состав фаз определен методом МРСА, а расположение инвариантных точек жидкости установлено по пересечению моновариантных кривых, обоснование положения которых дано выше.

Фаза на основе тройного соединения  $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau$ ) играет доминирующую роль в формировании фазовых равновесий в тройной системе La-Fe-C. Поверхность солидус системы характеризуется сосуществованием  $\tau$ -фазы с практически всеми фазами ограничивающих двойных систем образуя трехфазные области  $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + \tau$ ,  $\beta\text{LaC}_2 + \tau + \text{La}_2\text{C}_3$ ,  $(\beta\text{La}) + \tau + \text{La}_2\text{C}_3$ ,  $(\gamma\text{Fe}) + (\alpha\text{Fe}) + \tau$ ,  $(\gamma\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$ . Еще одна трехфазная область без участия  $\tau$ -фазы присутствует в системе La-Fe-C, а именно,  $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$ . Вершины углов трехфазных областей построены согласно результатам МРСА. Растворимость третьего компонента в фазах отсутствует.

Существование трехфазной области  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$  установлено на основе данных МСА и МРСА сплавов №№ 3, 11, 15, 16, 18, 21-25, 29, отожженных при подсолидусной температуре (при 700 °С). В качестве примера на рис. 3.21 з представлена микроструктура сплава № 18 из этой трехфазной области. Темные и серые зерна представляют собой фазы  $(\alpha\text{Fe})$  и  $\tau$ , соответственно. Светло-серые зерна соответствуют фазе  $(\beta\text{La})$ . Количество  $(\beta\text{La})$ -фазы в сплаве № 18 небольшое. Следовательно, состав этого сплава находится вблизи двухфазной границы  $(\alpha\text{Fe}) + \tau$ . Согласно данным ДТА этих сплавов температура соответствующей изотермической плоскости составляет 744 °С (табл. 3.11). Трехфазная область  $(\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$  поверхности солидус является результатом протекания инвариантного четырехфазного равновесия эвтектического типа  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La}) + \tau$  при 744 °С. Это подтверждается наличием тройной эвтектики на микроструктуре сплава № 25 (рис. 3.21 ж).

Согласно данным МСА и МРСА установлено, что сплавы № 8, 11 и 12 находятся в трехфазной области  $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$ . Кривые нагрева этих сплавов демонстрируют инвариантный эффект при 1137 °С (табл. 3.11). Эта трехфазная область также образуется вследствие протекания инвариантной четырехфазной реакции эвтектического типа  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$  при 1137 °С.

В соответствии с результатами МСА и МРСА отожженные при подсолидусной температуре (при 1050 °С) сплавы № 17 и № 19 расположены в трехфазной области  $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + \tau$ . Микроструктура сплава № 17, которая показана на рис. 3.21 и, состоит из темной, серой и светлой фаз. Эти три фазы были идентифицированы методом МРСА как  $(\gamma\text{Fe})$ ,  $\text{LaC}_2$  и  $\tau$ , соответственно. Согласно данным ДТА сплавов № 17 и № 19 температура соответствующей изотермической плоскости составляет 1090 °С. Эта трехфазная область

поверхности солидус образуется вследствие протекания четырехфазного инвариантного равновесия переходного типа  $L + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \tau$  при 1090 °С.

Наличие трехфазной области  $(\beta\text{La}) + \tau + \text{La}_2\text{C}_3$  установлено по данным МСА и МРСА сплава № 28 (таблица 3.11, рис. 3.21 *е*). Кривая нагрева этого сплава показывает, что температура соответствующей изотермической плоскости составляет 765 °С (таблица 3.11). Следовательно, эта трехфазная область также образуется вследствие протекания инвариантной четырехфазной реакции переходного типа  $L + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \tau$  при 765°С.

Сплав №20, отожженный при 1050 °С, находится в трехфазной области  $\text{La}_2\text{C}_3 + \beta\text{LaC}_2 + \tau$ . На микроструктуре этого образца, рисунок 3.21 *й*, хорошо видны эти три фазы. Они были идентифицированы методами РФА и МРСА следующим образом: серые зерна соответствуют  $\tau$ -фазе, а светло-серые и белые зерна соответствуют фазам  $\beta\text{LaC}_2$  и  $\text{La}_2\text{C}_3$ , соответственно. Кривая нагрева этого сплава демонстрируют инвариантный эффект при 1250 °С (таблица 3.11). Эта трехфазная область поверхности солидус является результатом протекания инвариантного четырехфазного равновесия перитектического типа  $L + \text{La}_2\text{C}_3 + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons \tau$  при 1250 °С.

Кроме того, еще одна очень узкая трехфазная область с участием  $\tau$ -фазы,  $(\gamma\text{Fe}) + (\alpha\text{Fe}) + \tau$ , образуется в системе La-Fe-C при температуре солидус. Несмотря на то, что нет экспериментальных данных относительно точного положения этой области, она не может существенно отличаться от показанного на рис. 3.15 *б*. Однако, на ДТА кривых сплавов №№ 3, 4, 7, 11, 12, 13, 15, 16, 26 наблюдали эффект при 915 °С, который соответствует инвариантному четырехфазному равновесию переходного типа  $L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau$ .

Трехфазные области поверхности солидус является результатом протекания инвариантных четырехфазных равновесий эвтектического типа  $L_{E1} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$ ,  $L_{E2} \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau + (\beta\text{La})$ , перитектического типа  $L_{P1} + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$  и переходного типа  $L_{U2} + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \tau$ ,  $L_{U3} + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau$ ,  $L_{U4} + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \tau$ , происходящих при температурах 1137, 744, 1250, 1090 and 765 °С, соответственно. Характер и температура всех инвариантных равновесий с участием жидкости, которые имеют место в системе La-Fe-C, а также координаты инвариантных точек приведены в табл. 3.13.

Таблица 3.13 – Инвариантные равновесия в системе La-Fe-C

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	Температура, °С	Состав жидкой фазы, ат. %		
			La	Fe	C
E <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2 + (\text{C})$	1137	4	81	15
E <sub>2</sub>	$L \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau + (\beta\text{La})$	744	73	16	11
U <sub>1</sub>	$L_1 + L_2 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \beta\text{LaC}_2$	1400	25	52	23
U <sub>2</sub>	$L + \beta\text{LaC}_2 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe}) + \tau$	1090	28	48	24
U <sub>3</sub>	$L + (\gamma\text{Fe}) \rightleftharpoons (\alpha\text{Fe}) + \tau$	915	59	26	25
U <sub>4</sub>	$L + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + \tau$	765	78	4	18
P <sub>1</sub>	$L + \beta\text{LaC}_2 + \text{La}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau$	1250	34	44	22

### 3.2.2 Система Ce-Fe-C

Как было отмечено в Разделе 1, фазовые равновесия в трехкомпонентной системе Fe-Ce-C исследованы в работах [59, 60, 140]. В работе [140] методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 400 °С во всей области концентраций и предложено изотермическое сечение при этой температуре (рис. 1.21). В работе [60] на основе МСА и РФА литых и отожженных сплавов изучены фазовые равновесия в системе в области Fe-CeFe<sub>2</sub>-Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>-C и построены фрагменты проекции поверхности ликвидус (рис. 1.23) и изотермических сечений при 950 и 800 °С (рис. 1.22). Однако температуры предлагаемых инвариантных реакций в работе [60] не измеряли. Недавно нами изучены фазовые равновесия в этой системе при кристаллизации с использованием методов ДТА, РФА, МСА и МРСА [59] и построены проекции поверхностей ликвидус и солидус во всей области концентраций. Однако, информация о фазовых равновесиях между температурами солидус и 950 °С отсутствует. Поэтому, данная работа посвящена экспериментальному исследованию фазовых равновесий в системе Fe-Ce-C при температуре 1100 °С во всей области концентраций методами ДТА, МСА, РФА и МРСА.

Для изучения фазовых равновесий в системе Fe-C-Ce при 1100 °С, сплавы отжигали при этой температуре в течение 24-85 часов. Составы исследуемых образцов, фазовый состав сплавов, а также данные МРСА приведены в таблице 3.14. По результатам исследований построено изотермическое сечение системы Fe-Ce-C при 1100 °С во всей области концентрация, которое показано на рис. 3.23. Микроструктуры некоторых

отожженных образцов представлены на рисунке 3.24. Параметры решетки твердых фаз показаны в таблице 3.15.

### 3.2.2.1 Тройное соединение $\tau_1$

Тройное соединение  $\tau_1$  (структурный тип  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ ,  $P-4m2$ ,  $a = 7.231$ ,  $c = 3.192 \text{ \AA}$  [148]), которое образуется в твердом состоянии по перитектоидной реакции  $(\gamma\text{Fe}) + \beta\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau_1$ , обнаружено нами при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Следовательно, температура его образования выше  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Тройное соединение  $\tau_1$  при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  не показывает заметных изменений параметров решетки, что указывает на отсутствие заметной области его гомогенности (табл. 3.15).

Состав  $\tau_1$  точно не известен. Точный состав  $\tau_1$ -фазы может быть определен с помощью МРСА. Однако, к сожалению, погрешность определения содержания углерода методом МРСА слишком велика, поэтому в таблице 3.14 показано отношение содержания металлов  $\text{Ce} / \text{Fe}$ . Микрорентгеноспектральный анализ образцов №№ 8, 9, 12-16 показал, что эти сплавы содержат тройное соединение  $\tau_1$  с отношением  $\text{Ce} / \text{Fe} = 56 / 44$ . Согласно данным МСА, МРСА и РФА сплавов № 8 ( $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ ) и №12 ( $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ ) и из наблюдения большого количества дополнительных фаз ( $\gamma\text{Fe}$ ) и  $\alpha\text{CeC}_2$  в образце № 12 с составом  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , показано, что состав  $\tau_1$ -фазы ближе к составу  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ , чем к  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$  (рис. 3.24 а, б, рис. 3.25 а, б). Кроме того, наличие этих фаз ( $\gamma\text{Fe}$ ) и  $\alpha\text{CeC}_2$  в сплаве № 8 указывает на то, что содержание  $\text{Ce}$  в  $\tau_1$ -фазе немного выше, чем в  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ , тогда как содержание  $\text{Fe}$  несколько ниже. В работе [109] также показано, что отношение атомов в  $\tau_1$ -фазе  $\text{Ce} : \text{Fe} : \text{C} = 4,4 : 4 : 7,2$ . Таким образом, согласно нашим данным, состав  $\tau_1$  составляет  $23\text{Fe}-29\text{Ce}-48\text{C}$ .

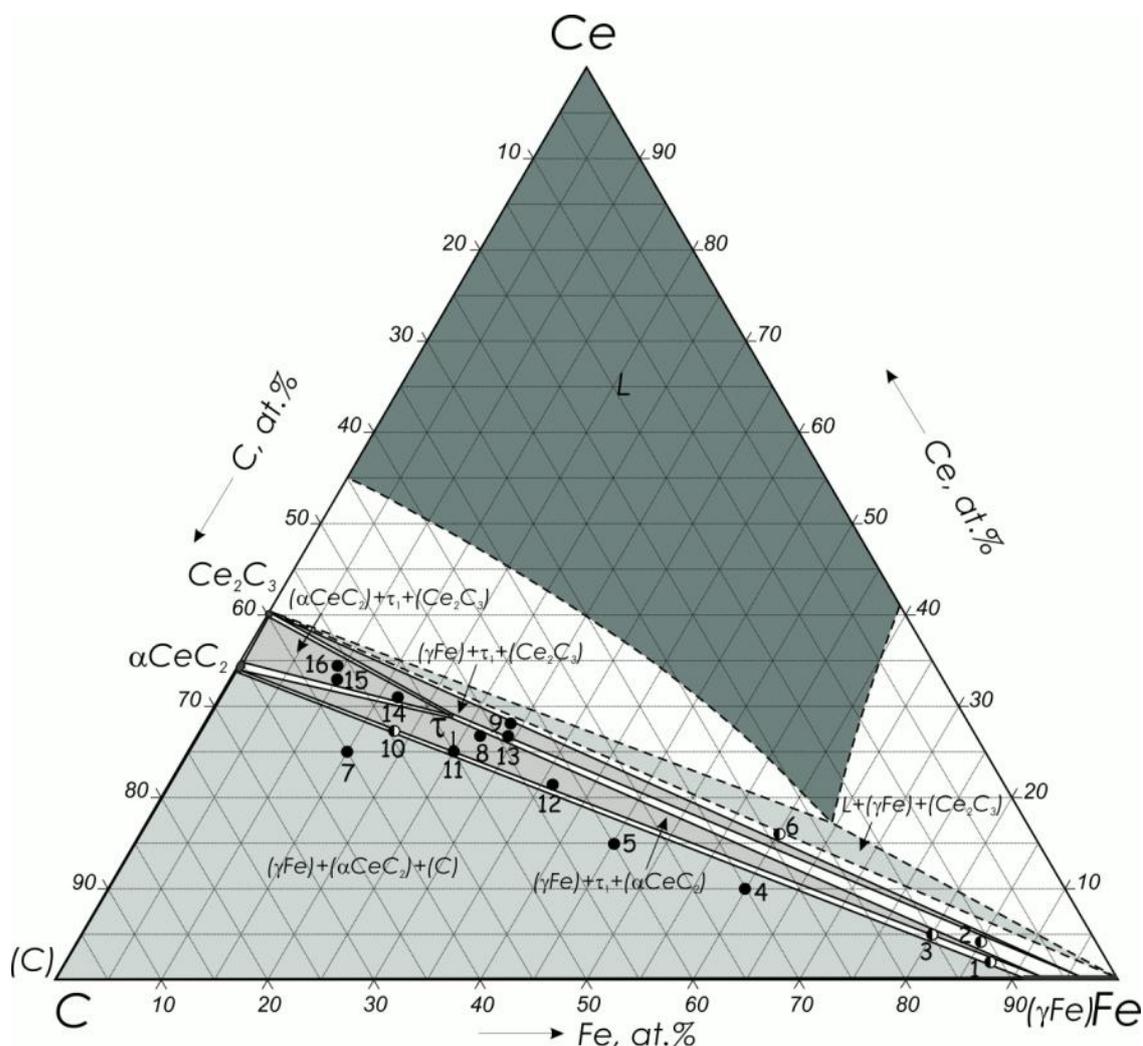
Кристаллическая структура тройного соединения  $\tau_1$  не полностью расшифрована. В работе [60] установлено, что соединение  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  ( $\tau_1$ ) имеет тетрагональную структуру ( $tP^*$ ,  $a = 7.22$ ,  $c = 5.82 \text{ \AA}$ ). В работе [151] предпринята попытка определить кристаллическую структуру этой фазы на основе структуры типа  $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$  ( $P-4m2$ ,  $a = 7.231$ ,  $c = 3.192 \text{ \AA}$ ). Однако, кристаллическая структура соединения, тем не менее, полностью не определена, поскольку на рентгенограммах образцов № 8, 11-13, содержащих  $\tau_1$ , присутствуют некоторые не идентифицированные пики (рис. 3.25 а).

Чтобы проверить существование других тройных соединений в системе  $\text{Fe}-\text{Ce}-\text{C}$  при  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ , мы подготовили серию сплавов с составами возможных тройных соединений, обнаруженных в родственных системах  $\text{Fe}-\text{R}-\text{C}$ .

Таблица 3.14 – Фазовый состав и данные МРСА сплавов системы Fe-Ce-C, отожженных при 1100 °С в течение 24-85 часов

Сплав, ат.%				Термо- обработка	Фазовый состав	Данные МРСА, ат.%		
№	Fe	Ce	C			Фаза	Fe	Ce
1	87	2	11	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2$	-	-	-
2	85	4	11	1100 °С, 85 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + (\gamma\text{Fe})$	-	-	-
3	80	5	15	1100 °С, 85 ч	$\tau_1 + (\alpha\text{CeC}_2)$	-	-	-
4	60	10	30	1100 °С, 24 ч	$(\gamma\text{Fe}) + \alpha\text{CeC}_2 + (\text{C})$	( $\gamma\text{Fe}$ )	99.4±0.1	0.6±0.1
						(C)	0.0±0.0	0.0±0.0
5	45	15	40	1100 °С, 24 ч	$(\gamma\text{Fe}) + \alpha\text{CeC}_2 + (\text{C})$	( $\gamma\text{Fe}$ )	99.3±0.1	0.7±0.1
						(C)	0.0±0.0	0.0±0.0
6	60	16	24	1100 °С, 35 ч	$(\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{C}_3$	-	-	-
7	15	25	60	1100 °С, 24 ч	$(\gamma\text{Fe}) + \alpha\text{CeC}_2 + (\text{C})$	-	-	-
8	26.7	26.7	46.6	1100 °С, 24 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + (\gamma\text{Fe})$	$\tau_1$	44.1±0.1	55.9±0.1
						( $\gamma\text{Fe}$ )	98.5±0.1	1.5±0.1
9	28.6	28.6	42.8	1100 °С, 24 ч	$\tau_1 + \text{Ce}_2\text{C}_3 + (\gamma\text{Fe})$	$\tau_1$	43.8±0.3	56.2±0.3
						( $\gamma\text{Fe}$ )	98.6±0.1	1.4±0.1
10	18.2	27.3	54.5	1100 °С, 35 ч	$\alpha\text{CeC}_2 + (\gamma\text{Fe})$	$\alpha\text{CeC}_2$	0.5±0.3	99.5±0.3
11	25	25	50	1100 °С, 35 ч	$\alpha\text{CeC}_2 + (\gamma\text{Fe})$	-	-	-
12	35.7	21.4	42.9	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + (\gamma\text{Fe})$	$\tau_1$	44.1	55.9
						$\alpha\text{CeC}_2$	1.1	98.9
13	29.3	26.8	43.9	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \text{Ce}_2\text{C}_3 + (\gamma\text{Fe})$	$\tau_1$	44.0±0.1	56.0±0.1
14	16.7	31.2	52.1	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3$	$\tau_1$	43.8±0.1	56.2±0.0
						$\text{Ce}_2\text{C}_3$	0.5±0.1	99.5±0.1
15	10	33	57	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3$	$\tau_1$	44.0±0.0	56.0±0.1
						$\text{Ce}_2\text{C}_3$	0.4±0.1	99.6±0.1
16	9.4	34.4	56.2	1100 °С, 35 ч	$\tau_1 + \alpha\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3$	-	-	-

Тройное соединение  $\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$  ( $\tau_2$ ) (№16) [141, 142], которое идентифицировано в работе [60] при температуре 800 °С с предварительным составом  $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$  (№ 9), мы не наблюдали в сплавах отожженных при 1100 °С. Это подтверждает, что тройное соединение  $\tau_2$  образуется по перитектоидной реакции  $(\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{C}_3 \rightleftharpoons \tau_2$  при температуре между 950 и 800 °С [60].

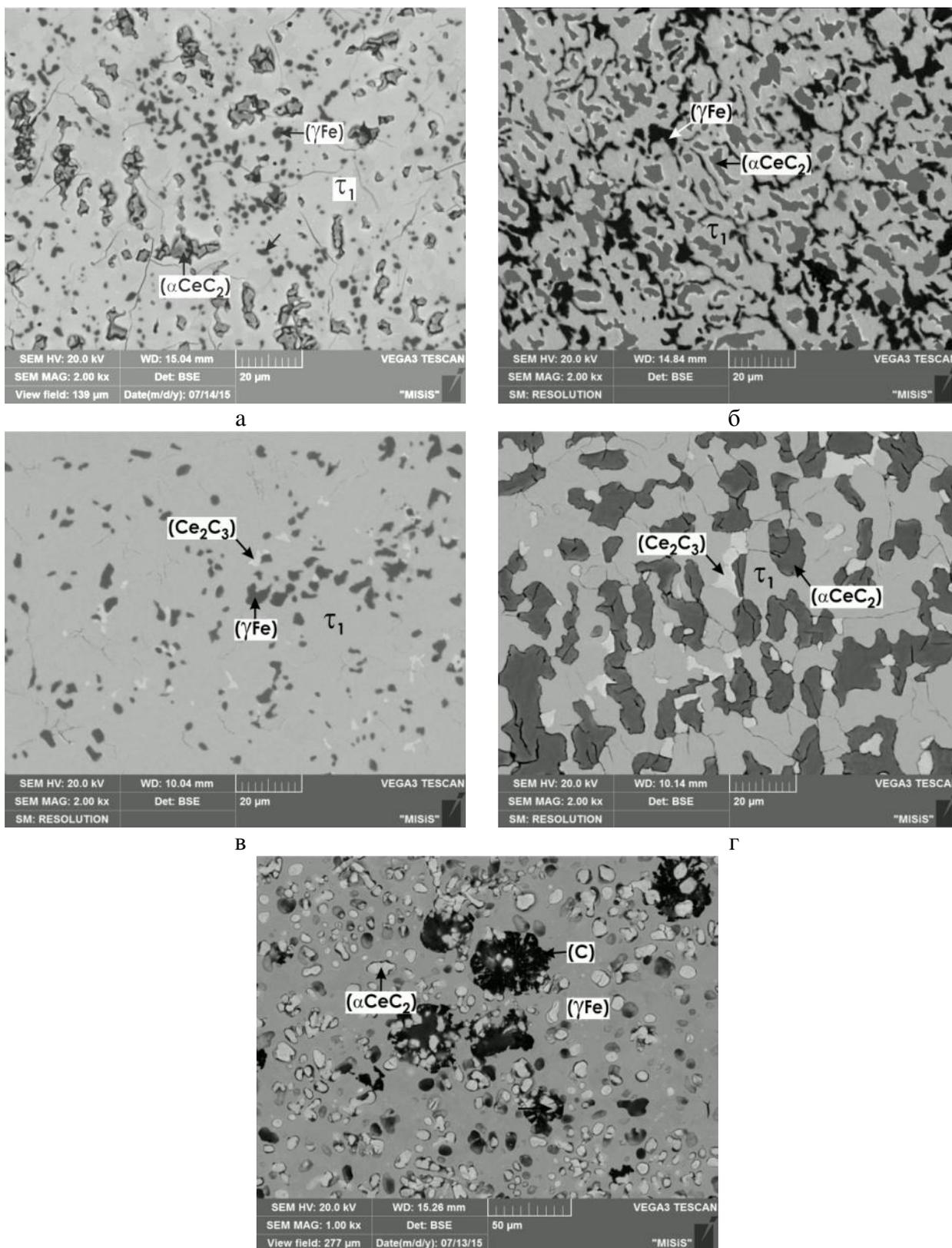


○ – двухфазный образец; ● – трехфазный образец

Рисунок 3.23 – Изотермическое сечение системы Fe-Ce-C при температуре 1100 °С

Тройное соединение с составом  $RFeC_2$  (структурный тип  $ScCoC_2$ ,  $tP8-P4/nmm$  и структурный тип  $CeNiC_2$ ,  $oS8-Amm2$ ), обнаруженное в системах с  $R = Sc, Y, Sm, Gd-Er$  и  $Lu$  [143, 148, 161], не обнаружено нами в системе Fe-Ce-C при 1100 °С. Микроструктура сплава № 11 с составом  $CeFeC_2$  показывает, кроме фаз  $(\gamma Fe)$  и  $\alpha CeC_2$ , также небольшое количество  $\tau_1$ -фазы. Следовательно, состав сплава № 11 находится почти на границе  $(\gamma Fe) + \alpha CeC_2$ .

Сплав №10 с составом  $Ce_3Fe_2C_6$  содержит две фазы  $(\gamma Fe) + \alpha CeC_2$ . Следует отметить, что тройное соединение  $R_3Fe_2C_6$  с неизвестной кристаллической структурой было найдено только в системе с  $Du$  при 800 °С [167]. В работе [168] сообщается о существовании тройного соединения, близкого к составу  $R_2FeC_4$  с орторомбической кристаллической структурой (структура типа  $Er_2FeC_4$ ,  $oI28-Ibam$ ) для  $R = Y, Tb-Lu$ . Однако мы не наблюдали это соединение в системе Fe-Ce-C при 1100 °С.



а – Ce<sub>4</sub>Fe<sub>4</sub>C<sub>7</sub> (№8), ×2000, τ<sub>1</sub> + (γFe) + (αCeC<sub>2</sub>); б – Ce<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>C<sub>6</sub> (#12), ×2000, τ<sub>1</sub> + (γFe) + (αCeC<sub>2</sub>);  
 в – Ce<sub>11</sub>Fe<sub>12</sub>C<sub>18</sub> (№13), ×2000, τ<sub>1</sub> + (γFe) + (Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>);  
 г – Ce<sub>15</sub>Fe<sub>8</sub>C<sub>25</sub> (№14), ×2000, τ<sub>1</sub> + (αCeC<sub>2</sub>) + (Ce<sub>2</sub>C<sub>3</sub>);  
 д – 60Fe-10Ce-30C (№4), ×1000, (γFe) + (αCeC<sub>2</sub>) + (C)

Рисунок 3.24 – Микроструктура отожженных при 1100 °С сплавов системы Fe-Ce-C

Таблица 3.15 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Ce-C

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Сплав	Ссылка
1	2	3	4	5
( $\delta$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.9315$	-	[24]
( $\gamma$ Fe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.6467$	при 915 °C	[24]
( $\alpha$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
		$a = 2.863(2)$	60Fe-10Ce-30C (№4), 1100 °C, 24 ч	ДР
		$a = 2.866(1)$	Ce <sub>4</sub> Fe <sub>4</sub> C <sub>7</sub> (№8), 1100 °C, 24 ч	ДР
		$a = 2.865(2)$	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (№9), 1100 °C, 24 ч	ДР
		$a = 2.867(1)$	Ce <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> C <sub>6</sub> (№12), 1100 °C, 35 ч	ДР
( $\epsilon$ Fe)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4.68, c = 3.96$	при 25 °C, 13 ГПа	[24]
( $\delta$ Ce)	W, <i>cI2-Im3m</i>	$a = 4.12$	-	[24]
( $\gamma$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5.1610$	-	[24]
( $\beta$ Ce)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3.6810, c = 11.857$	-	[24]
( $\alpha$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 4.85$	-	[24]
(C)	C-graphite, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2.4612, c = 6.7090$	-	[24]
Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> ht	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.485, c = 12.433$	-	[42]
		$a = 8.496, c = 12.414$	-	[162]
Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> C <sub>x</sub>	Pr <sub>2</sub> Mn <sub>17</sub> C <sub>1.77</sub> , <i>hR66-R-3m</i>	$a = 8.72, c = 12.64$	1170 К, неделя	[151]
		$a = 8.73, c = 12.56$	-	[152]
		$a = 8.540, c = 12.424$	1100 °C, несколько недель	[153]
		$a = 8.534, c = 12.436$	1170 К, 20-30 дней	[163]
		$a = 8.74, c = 12.65$	x = 2.8	[154]
Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> rt	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8.49, c = 8.281$	-	[6]
Fe <sub>2</sub> Ce	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.296$	-	[42]
		$a = 7.302$	-	[164]
Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	Pu <sub>2</sub> C <sub>3</sub> , <i>cI40-I-43d</i>	$a = 8.4480(13)$	при 580 °C, 1,5 ч, в области $\alpha$ CeC <sub>2</sub> + Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	[51]
		$a = 8.450(3)$	при 580 °C, 1,5 ч, в области ( $\gamma$ Ce) + Ce <sub>2</sub> C <sub>3</sub>	[51]
		$a = 8.446(1)$	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> C <sub>3</sub> (№9), 1100 °C, 24 ч	ДР

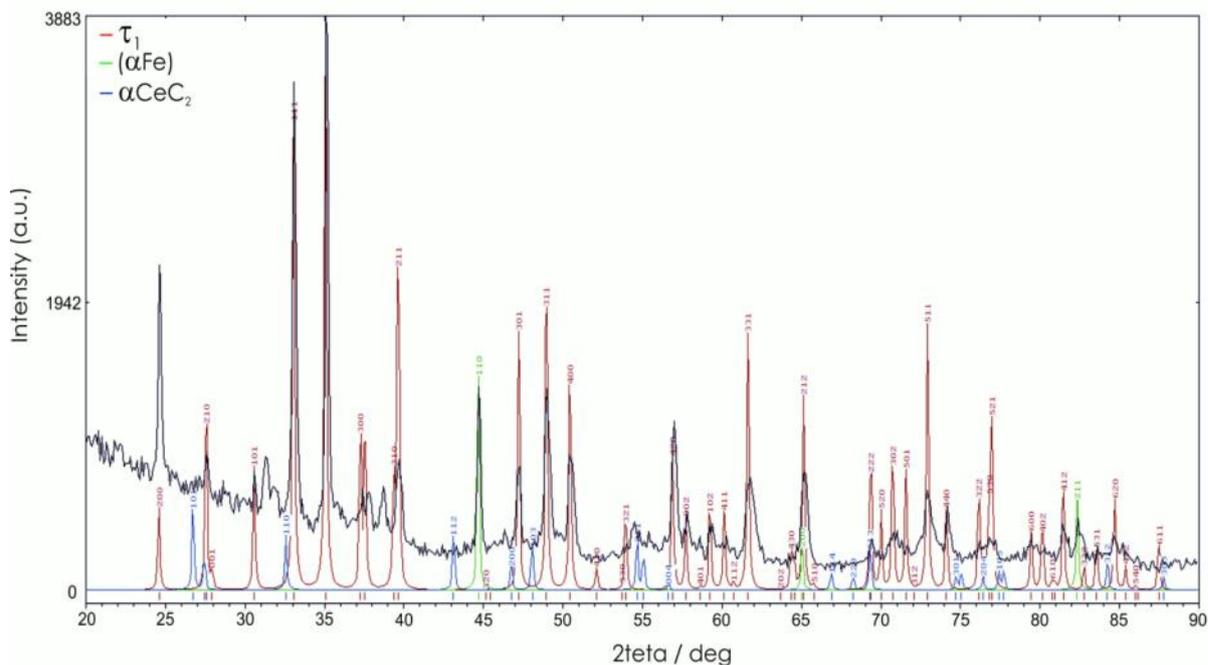
Таблица 3.15 – Продолжение

1	2	3	4	5
$\beta\text{CeC}_2$	$\text{CaF}_2$ , $cF12-Fm-3m$	$a = 5.939$	-	[51]
		$a = 5.927$	при 1110 °C	[165]
		$a = 6.025$	при 2000 °C	[165]
$\alpha\text{CeC}_2$	$\text{CaC}_2$ , $tI6-I_4/mmm$	$a = 3.877(1), c = 6.485(2)$	-	[52]
		$a = 3.875(2),$ $c = 6.489(4)$	при 580 °C, 1,5 ч, в области $\alpha\text{CeC}_2 + \text{Ce}_2\text{C}_3$	[51]
		$a = 3.878(1),$ $c = 6.489(2)$	60Fe-10Ce-30C (№4), 1100 °C, 24 ч	ДР
$\text{CeC}_6$	$hP14 (?) - P6_3/mmc$	$a = 4.490, c = 13.9526$	-	[166]
$\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ ( $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ )	$tP^*$ $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , $P-4m2$	$a = 7.22, c = 5.82$	$\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ , 800 °C, 300 ч	[60]
		$a = 7.231, c = 3.192$	$\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ , 1050 °C	[148]
		$a = 7.232(2), c = 3.192(1)$	$\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ (№8), 1100 °C, 24 ч	ДР
		$a = 7.231(2), c = 3.191(2)$	$\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$ (№9), 1100 °C, 24 ч	ДР
		$a = 7.235(3), c = 3.194(2)$	$\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ (№12), 1100 °C, 35 ч	ДР
$\text{Ce}_{3.67}\text{FeC}_6$ ( $\text{Ce}_2\text{Fe}_2\text{C}_3$ )	$\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$ , $hP24-P6_3/m$	$a = 8.686, c = 5.309$	800-1000 °C, 5-9 недель	[142]
		$a = 8.7926(8),$ $c = 16.0459(15)$	для $\text{La}_{3.67}\text{FeC}_6$	[60]
$\text{Ce}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$	$\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , $tP68-P4_2/mnm$	$a = 8.74, c = 11.85$	970 К, 0.5 ч	[150]

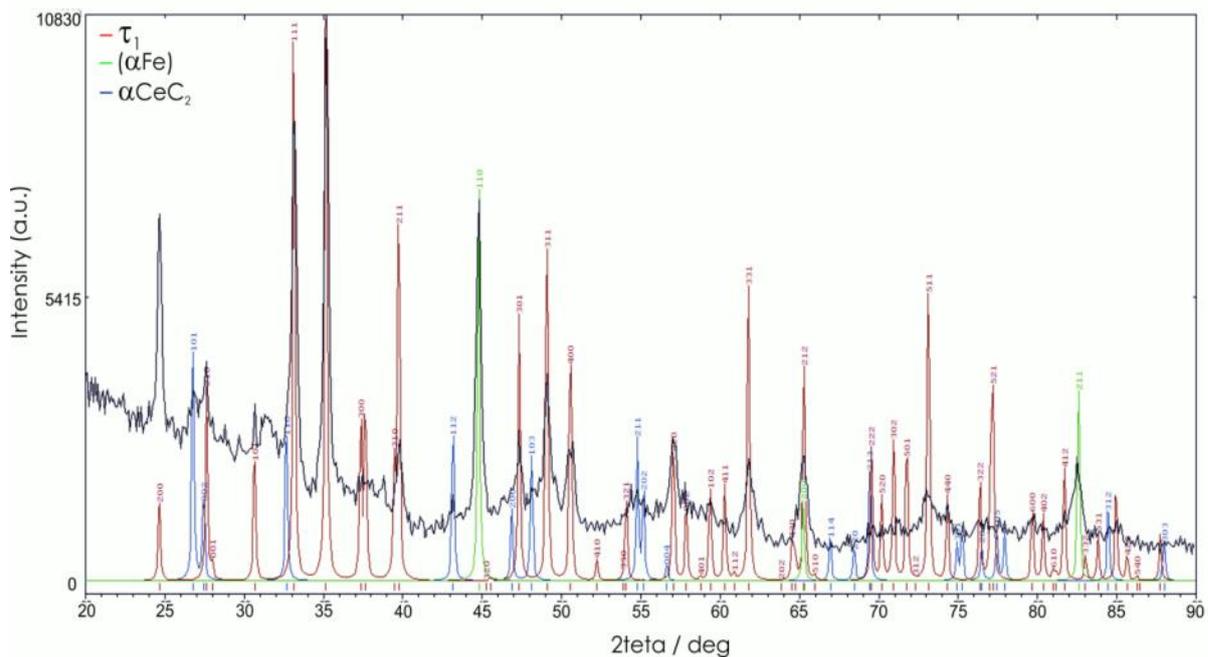
Тройное соединение с составом  $\text{R}_{11}\text{Fe}_{12}\text{C}_{18}$ , обнаруженное в системе с Sm (структура  $\text{Th}_{11}\text{Ru}_{12}\text{C}_{18}$ ,  $cI82-I-43m$ ) [90], также не найдено нами в системе Fe-Ce-C при 1100 °C на основе данных МСА, МРСА и РФА сплава № 13 с составом  $\text{Ce}_{11}\text{Fe}_{12}\text{C}_{18}$ . Этот сплав содержит три фазы  $\tau_1 + (\gamma\text{Fe}) + \text{Ce}_2\text{C}_3$ , причем количество  $\tau_1$ -фазы в этом сплаве очень велико (рис. 3.24 в, 3.25 в), следовательно, сплав расположен близко к составу тройного соединения  $\tau_1$ . Это еще раз доказывает, что состав  $\tau_1$ -фазы ближе к составу  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$ , чем к  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$ .

В работах [167, 169, 170] также идентифицированы новые тройные соединения  $\text{R}_{15}\text{Fe}_8\text{C}_{25}$  (R = Y, Dy, Ho, Er) (структурный тип  $\text{Er}_{15}\text{Fe}_8\text{C}_{25}$ ,  $hP49-P321$ ). Однако, сплав № 14 с составом  $\text{Ce}_{15}\text{Fe}_8\text{C}_{25}$  содержит только фазы  $\tau_1 + \text{Ce}_2\text{C}_3 + \alpha\text{CeC}_2$  (рис. 3.24 г). В [170] также сообщается о тройных соединениях  $\text{R}_{5.64}\text{Fe}_2\text{C}_9$  (R = Y, Gd, Tb, Dy) с орторомбической кристаллической структурой  $Pnma$ . Но такое соединение мы также не наблюдали в системе Fe-Ce-C при 1100 °C. Скорее всего, эти соединения образуются

только в системах R-Fe-C с тяжелыми редкоземельными металлами. Итак, в системе Fe-Ce-C при температуре 1100 °С других тройных фаз, кроме  $\tau_1$ , нами не обнаружено.



а



б

а –  $\text{Ce}_4\text{Fe}_4\text{C}_7$  (№8),  $\tau_1 + (\gamma\text{Fe}) + (\alpha\text{CeC}_2)$ ; б –  $\text{Ce}_3\text{Fe}_5\text{C}_6$  (№12),  $\tau_1 + (\gamma\text{Fe}) + (\alpha\text{CeC}_2)$ ;

в –  $\text{Ce}_{11}\text{Fe}_{12}\text{C}_{18}$  (№13),  $\tau_1 + (\gamma\text{Fe}) + (\text{Ce}_2\text{C}_3)$ ;

г –  $60\text{Fe}-10\text{Ce}-30\text{C}$  (№4),  $(\gamma\text{Fe}) + (\alpha\text{CeC}_2) + (\text{C})$

Рисунок 3.25 – Рентгенограммы отожженных при 1100 °С сплавов системы Fe-Ce-C



Fe-Ce-C при этой температуре (рис. 3.23) присутствуют еще две трехфазные области без участия  $\tau_1$ -фазы ( $\gamma\text{Fe}$ ) + (C) +  $\alpha\text{CeC}_2$  и L + ( $\gamma\text{Fe}$ ) +  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ .

Микроструктура сплавов №№ 8, 11 и 12 отчетливо показывает наличие трех фаз: черные зерна, серая матрица и темно-серые зерна (рис. 3.24 а, б), которые соответствуют фазам ( $\gamma\text{Fe}$ ),  $\tau_1$  и  $\alpha\text{CeC}_2$ , соответственно, что подтверждается данными РФА (рис. 3.25 а, б). Следовательно, эти сплавы расположены в трехфазной области ( $\gamma\text{Fe}$ ) +  $\tau_1$  +  $\alpha\text{CeC}_2$ .

Согласно данным РФА, МСА и МРСА сплавы № 9 и № 13, отожженные при 1100 °С, находятся в трехфазной области  $\tau_1$  + ( $\gamma\text{Fe}$ ) +  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ . На микроструктуре и рентгенограмме этих образцов хорошо видны эти три фазы (рис. 3.24 в, 3.25 в, табл. 3.14, 3.15). Они были идентифицированы методом МРСА следующим образом: светло-серая матрица соответствует  $\tau_1$ -фазе, а серые и белые зерна соответствуют фазам ( $\gamma\text{Fe}$ ) и  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ , соответственно. Количество  $\tau_1$ -фазы в сплаве № 13 очень велико, следовательно, этот сплав расположен близко к составу тройного соединения  $\tau_1$ . С другой стороны, количество  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  очень низкое, и поэтому состав этого сплава находится почти на границе  $\tau_1$  + ( $\gamma\text{Fe}$ ).

Существование трехфазной области  $\alpha\text{CeC}_2$  +  $\tau_1$  +  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  установлено на основе данных МСА, РФА и МРСА отожженных при температуре 1100 °С трехфазных сплавов №№ 14-16, которые содержат фазы:  $\alpha\text{CeC}_2$  (серые зерна) +  $\tau_1$  (светло-серая матрица) +  $\text{Ce}_2\text{C}_3$  (белые зерна) (таблицы 3.14, 3.15, рис. 3.24 з).

В системе Fe-Ce-C при 1100 °С образуется еще одна трехфазная область ( $\gamma\text{Fe}$ ) + (C) + ( $\alpha\text{CeC}_2$ ) без участия  $\tau_1$ -фазы. Ее наличие определено по данным МСА, МРСА и РФА трехфазных ( $\gamma\text{Fe}$ ) + (C) + ( $\alpha\text{CeC}_2$ ) сплавов №№ 4, 5 и 7 (таблицы 3.14, 3.15, рис. 3.24 д, 3.25 г), а также двухфазных ( $\gamma\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{CeC}_2$ ) сплавов №№ 1, 3 и 10 (таблицы 3.14, 3.15).

Границы жидкой фазы определили путем построения и обработки ряда пересекающихся политермических сечений, так чтобы каждый сплав находился, по меньшей мере, в трех из них. Политермические сечения также использовали для уточнения положения трехфазной области L + ( $\gamma\text{Fe}$ ) +  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ , содержащей жидкую фазу. Политермические сечения строили на основе данных ДТА [59].

Согласно данным РФА и МРСА бинарные соединения в системе Ce-Fe-C при 1100 °С не имеют заметной растворимости третьего компонента. Соединение  $\text{CeC}_6$ , указанное в [58], не обнаружено нами в системе Fe-Ce-C при 1100 °С.

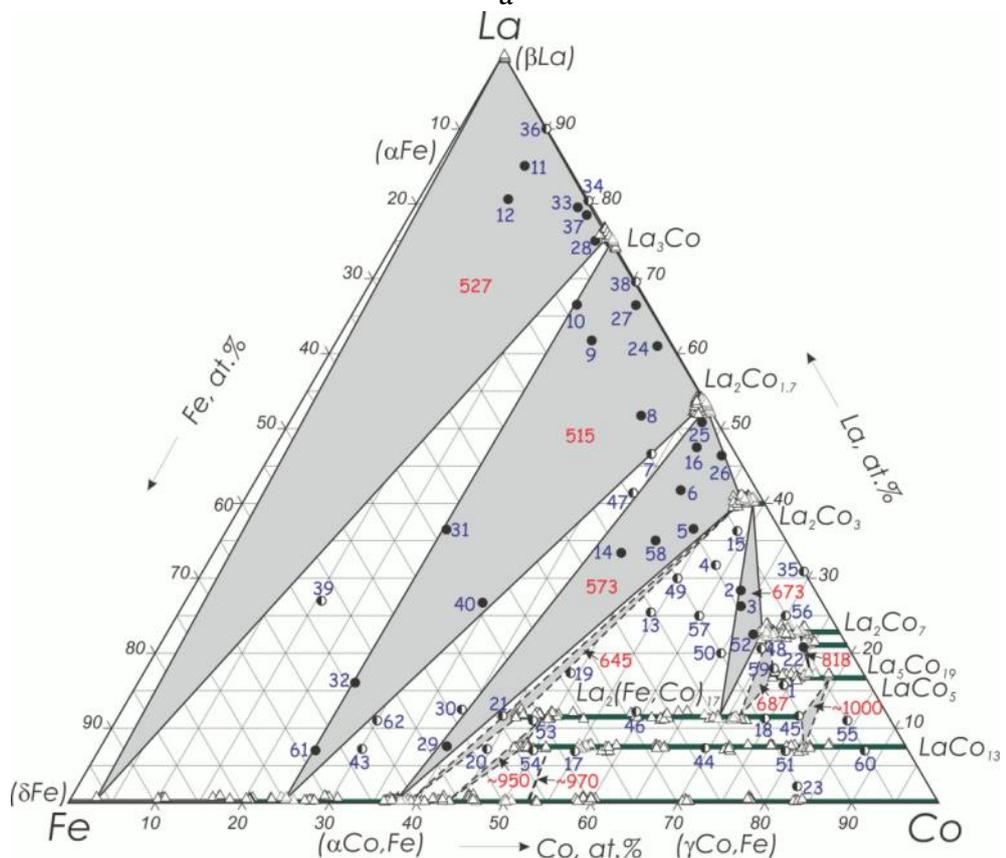
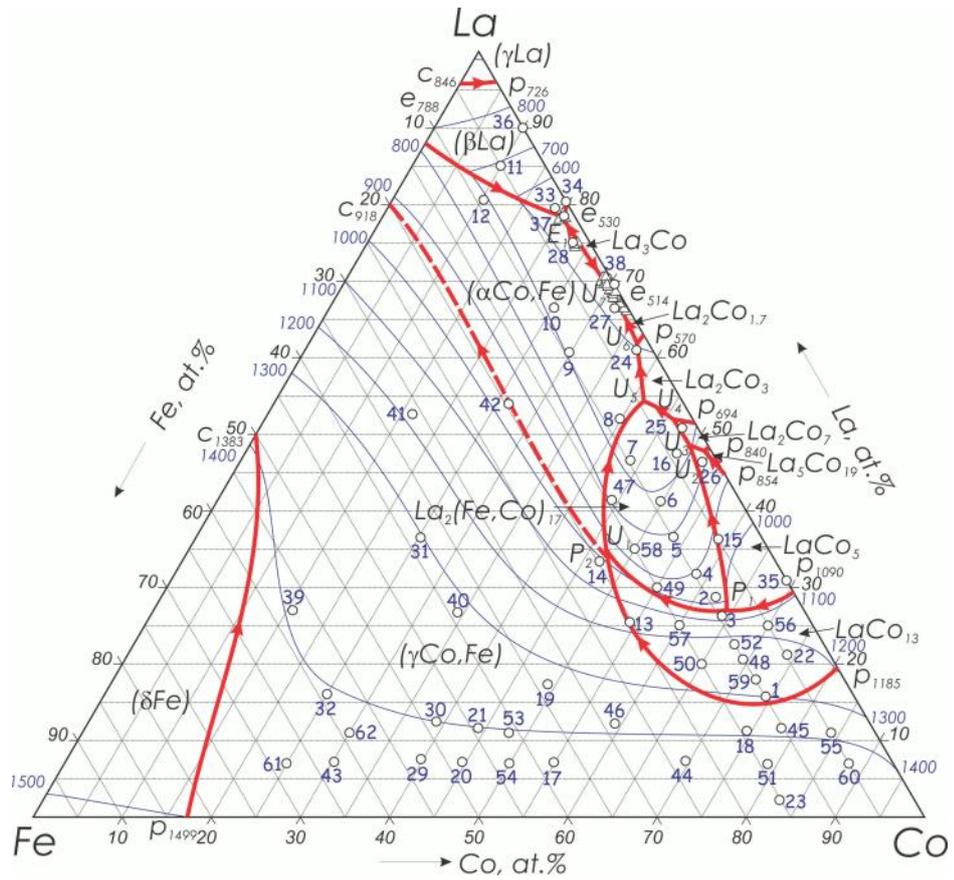
### 3.2.3 Система La-Fe-Co

Как было отмечено в Разделе 1, литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе La-Fe-Co ограничиваются лишь одной работой [129], в которой методами МСА и РФА изучены фазовые равновесия в системе при 800 °С (в области до 20 ат. % La) и 400 °С (в области от 20 до 100 ат. % La) и построены фрагменты изотермических сечений при этих температурах (рис. 1.14). В [129] найдено новое тройное соединение  $(\text{Co,Fe})_{17-x}\text{La}_2$  (структурный тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $R-3m$ ,  $a = 8.524$ ,  $c = 12.37 \text{ \AA}$ ), которое имеет некоторую область гомогенности 17-22 ат. % Fe. Однако, данные о фазовых равновесиях в системе La-Fe-Co при кристаллизации полностью отсутствуют, также как нет никакой информации о температуре и характере образования тройного соединения. Поэтому, диаграмма состояния этой системы изучена в данной работе при кристаллизации во всей области концентраций, а также при температурах 600 °С (в богатой Co области) и 500 °С (в богатой La области) на литых и отожженных сплавах 62 различных составов методами ДТА, РФА, МСА и МРСА. Проекция поверхностей ликвидус и солидус, а также диаграммы плавкости системы Fe-Co-La, построенные по результатам данного исследования, показаны на рисунке 3.26. Фазовый состав изученных сплавов и результаты МРСА представлены в таблицах 3.16 и 3.17, соответственно. Составы изученных образцов показаны на рис. 3.26 б. В таблице 3.17 средние значения ряда измерений для каждой фазы приведены со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рисунке 3.26 б показаны все измеренные значения. Микроструктуры некоторых литых и отожженных образцов показаны на рисунках 3.27 и 3.28, соответственно.

Некоторые бинарные фазы глубоко тянутся в тройную систему Fe-Co-La, образуя широкие твердые растворы со значительными изменениями их параметров решетки. Расширение этих твердых растворов и конфигурации их областей гомогенности показаны в проекции поверхности солидус системы (рис. 3.26 б). Прежде чем обсуждать фазовые равновесия, рассмотрим области гомогенности фаз, что является одной из важнейших особенностей системы Fe-Co-La. Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Co-La приведены в таблице 3.18.

#### 3.2.3.1 Тройное соединение $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$ ( $\tau$ )

Существование тройного соединения  $(\text{Co,Fe})_{17}\text{La}_2$  ( $\tau$ ) (структурный тип  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $R-3m$ ), о котором сообщалось ранее в работах [43, 133], подтверждено в нашем исследовании.



○ – состав сплавов, ● – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА  
 Рисунок 3.26 – Проекция поверхностей ликвидус (а), солидус (б) и диаграммы плавкости (в)  
 системы La-Co-Fe по результатам данного исследования

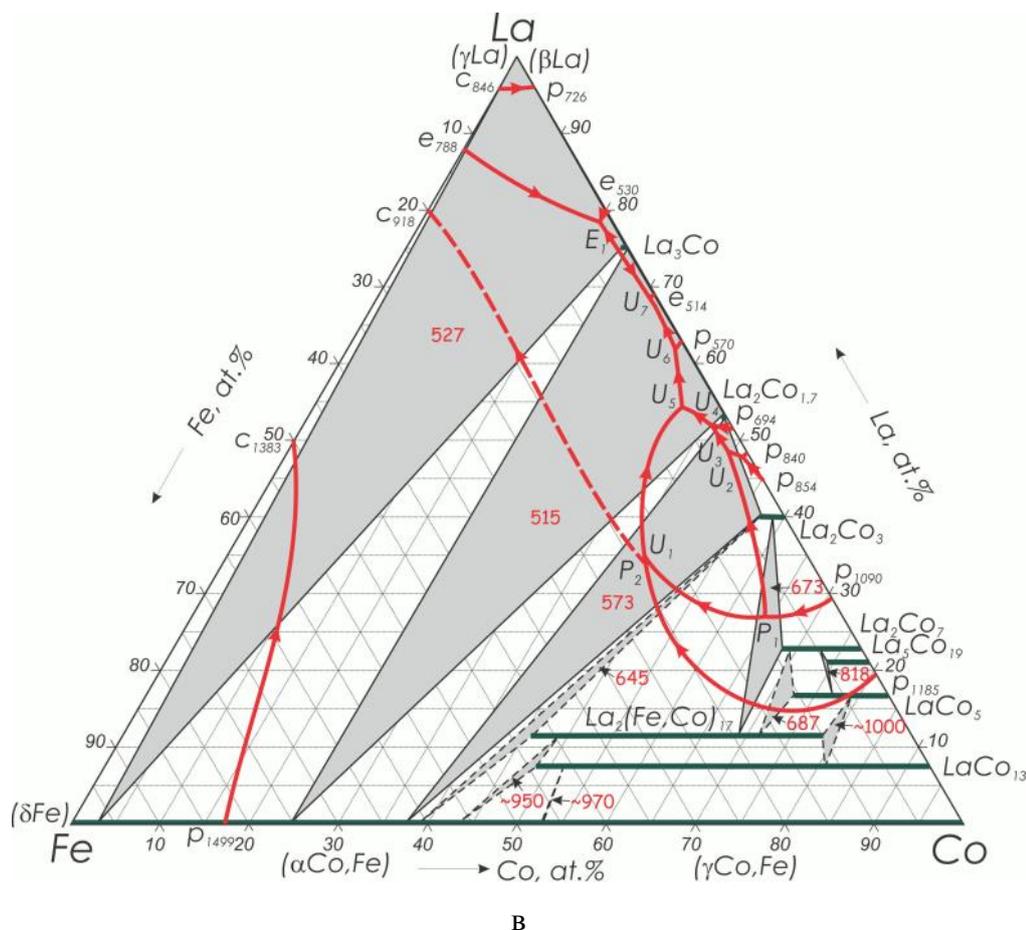


Рисунок 3.26 – Продолжение

Показано, что тройное соединение  $\tau$  плавится инконгруэнтно по перитектической реакции  $L_{P1} + LaCo_{13} + LaCo_5 \rightleftharpoons \tau$  при температуре  $\sim 1000$  °C и имеет довольно широкую область гомогенности от 46 до  $\sim 78$  ат. % Co при температуре солидус. Богатая железом граница области гомогенности  $\tau$ -фазы определена как 46 ат. % Co по данным МРСА сплава № 8 (рис. 3.27 а, табл. 3.17). Богатая кобальтом граница области гомогенности  $\tau$ -фазы оценена как  $\sim 78$  ат. % Co. Область гомогенности тройного соединения является линейной и расположена вдоль изоконцентраты  $\sim 11$  ат. % La. Это несколько противоречит данным [133], где сообщается, что область гомогенности  $\tau$ -фазы расположена вдоль изоконцентраты 15 ат. % La.

### 3.2.3.2 Твердые фазы ограничивающих двойных систем

Кроме тройного соединения  $(Co,Fe)_{17}La_2$  ( $\tau$ ) в системе Co-Fe-La в равновесиях принимают участие фазы на основе бинарных соединений  $Co_{13}La$ ,  $Co_5La$ ,  $Co_{19}La_5$ ,  $Co_7La_2$ ,  $Co_3La_2$ ,  $Co_{1.7}La_2$ ,  $CoLa_3$  и компонентов  $(\gamma Co, Fe)$ ,  $(\delta Fe)$ ,  $(\alpha Fe)$ ,  $(\gamma La)$ ,  $(\beta La)$ .

Таблица 3.16 – Фазовый состав изученных сплавов системы Co-Fe-La и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, % (ат.)				Температура ликвидус, °С	Путь кристаллизации	Температура солидус, °С	Фазовый состав при температуре солидус
№	Fe	Co	La				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10	75	15	-	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$\text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5$
2	10	62	28	-	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	670	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_7$
3	10	65	25	1016	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	670	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_7$
4	10	60	30	922	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	-	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau$
5	10	55	35	808	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	569	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
6	10	50	40	751	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	570	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
7	10	45	45	669	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	516	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
8	10	40	50	-	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
9	10	30	60	-	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
10	10	25	65	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
11	5	10	85	670	$L \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$
12	10	10	80	701	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$
13	20	55	25	1185	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	548	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau$

Таблица 3.16 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
14	20	50	30	970	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	570	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
15	5	60	35	971	$L \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	669	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_7$
16	5	50	45	753	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	569	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
17	38	55	7	1457	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$(\gamma\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
18	14	75	11	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$\text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5$
19	33	50	17	1351	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	646	-
20	48	45	7	1472	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	651	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
21	44	45	11	1438	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	650	$\tau + \text{LaCo}_{13}$
22	5	75	20	1282	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow$ $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	817	$\text{La}_2\text{Co}_7 + \text{LaCo}_5$
23	15	83	2	1492	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$(\gamma\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
24	2	38	60	622	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
25	2	48	50	688	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	569	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
26	2	53	45	825	$L \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	568	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
27	2	33	65	540	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
28	2	23	75	563	$L \rightarrow (\alpha\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ( $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$ )	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$
29	53	40	7	1438	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \tau$
30	49	40	11	1398	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3$

Таблица 3.16 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
31	60	25	15	1433	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	516	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
32	40	25	35	1330	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	516	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
33	2	18	80	-	$L \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow$ эвтектика ( $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$ )	531	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
37	2	20	78	-	$L \rightarrow$ эвтектика ( $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$ )	529	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$
39	60	15	25	1399	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow (\beta\text{La})$	541	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co}$
40	40	35	25	1332	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	515	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
41	35	15	50	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_3\text{Co} \rightarrow (\beta\text{La})$	530	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$
42	25	25	50	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	516	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
43	63	30	7	1442	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	517	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
44	23	70	7	1447	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$(\gamma\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
45	10	79	11	1395	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow$ $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	-
46	29	60	11	1376	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$\tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
47	15	45	40	-	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co}$ )	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
48	10	70	20	1268	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	794	-
49	15	55	30	-	-	644	-
50	15	65	20	-	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$\tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
51	14	79	7	1414	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	$(\gamma\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
52	15	67,5	22,5	1231	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	668	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_7$
53	41	48	11	1402	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	-

Таблица 3.16 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
54	43	50	7	1428	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	-
55	5	84	11	1363	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	-
56	5	70	25	-	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	-
57	15	60	25	-	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$\text{La}_2\text{Co}_3 + \tau$
58	15	50	35	-	$L \rightarrow \tau \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7} \rightarrow \text{эвтектика } (\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co})$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
59	10	73	17	-	$L \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3$	-	-
60	5	88	7	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{LaCo}_{13} \rightarrow \text{LaCo}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$(\gamma\text{Co,Fe}) + \text{LaCo}_{13}$
61	68	25	7	---	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$
62	59	30	11	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_3 \rightarrow \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$	-	$(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$

<sup>1</sup> Жирным шрифтом показана первичная фаза

Таблица 3.17 – Состав фаз сплавов системы Co-Fe-La по данным МРСА сплавов

№	Состав сплава, % (ат.)						Термо- обработка	Данные МРСА, % (ат.)			
	номинальный			измеренный				Фаза	Fe	Co	La
	Fe	Co	La	Fe	Co	La					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	10	75	15	10	74,3	15,7	литой	LaCo <sub>13</sub>	13,2±0,3	79,1±0,3	7,7±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	8,2±0,4	75,0±0,4	16,8±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	6,2±0,3	71,3±0,2	22,5±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,2±0,1	57,7±0,1	40,1±0,1
2	10	62	28	8,9	62,3	28,8	литой	τ	18,0±0,2	70,7±0,1	11,3±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	8,2±0,5	74,3±0,2	17,5±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,4±0,3	69,5±0,7	23,1±0,4
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,6±0,2	57,7±0,3	40,7±0,3
				La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,9±0,2	46,3±0,9	52,8±0,8				
				8,5	63,1	28,4	660 °С, 2 ч	τ	17,4±0,2	70,9±0,2	11,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,2±0,2	58,5±0,2	40,3±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,9±0,2	69,5±0,3	22,6±0,2
LaCo <sub>13</sub>	17,9	74,3	7,8								
3	10	65	25	9,4	64,2	26,4	литой	τ	16,7±0,2	72,1±0,3	11,2±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	8,6±0,6	74,1±0,6	17,3±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,4±0,1	69,8±0,2	22,8±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,0±0,2	57,4±0,3	40,6±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,7±0,2	46,5±0,2	52,8±0,1
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	1,0	32,3	66,7
				9,3	64,2	26,5	660 °С, 2 ч	τ	20,1±0,7	68,2±0,9	11,7±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,1±0,1	58,2±0,1	40,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	8,3±0,4	68,8±0,4	22,9±0,4
								τ	20,5±0,2	68,1±0,2	11,4±0,1
4	10	60	30	9,6	58,6	31,8	литой	La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,9±0,5	69,4±0,5	22,8±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,2±0,1	57,2±0,2	40,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,5±0,4	46,0±0,5	53,5±0,4
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,3	29,8	69,9

Таблица 3.17 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
5	10	55	35	9,8	53,5	36,6	литой	$\tau$	25,8±0,5	62,8±0,3	11,4±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,1±0,1	58,5±0,1	40,4±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,9±0,3	46±0,1	53,1±0,2
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	1,1	28,6	70,3
									0,5	31,0	68,5
0,2	30,3	69,5									
6	10	50	40	8,9	49,8	41,3	литой	$\tau$	28,9±0,2	59,5±0,2	11,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,7±0,2	57,6±0,2	40,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,8±0,2	45,8±0,6	53,4±0,5
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,6	33,3	66,1
				8,7	49,7	41,6	560 °С, 2 ч	( $\alpha$ Co,Fe)	62,5±0,3	37,1±0,5	0,4±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,2±0,1	57,1±0,3	40,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,0±0,2	47,0±0,2	53,0±0,2
7	10	45	45	9,8	43,6	46,6	литой	$\tau$	38,0±0,1	50,3±0,1	11,8±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,1±0,1	56,9±0,1	40,9±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,7±0,2	45,6±0,4	53,7±0,3
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,4	32,5	67,1
									0,4	33,2	66,4
									0,7	30,4	68,9
8	10	40	50	7,9	39,9	52,2	литой	$\tau$	42,5±0,3	45,8±0,3	11,8±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,5±0,1	45,9±0,3	53,6±0,3
								La <sub>3</sub> Co	0,0±0,1	25,0±0,8	74,9±0,8
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,3	30,8	68,9
				8,2	40,1	51,8	510 °С 1 ч	( $\alpha$ Co,Fe)	74,1±0,4	25,0±0,5	0,9±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,0±0,0	46,5±0,1	53,5±0,1
								La <sub>3</sub> Co	0,0±0,0	25,0±0,1	75,0±0,1

Таблица 3.17 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	10	30	60	9,3	29,9	60,8	литой	( $\alpha$ Co,Fe)	76,4 $\pm$ 0,1	23,0 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,1	31,4	68,5
									0,6	31,7	67,7
				0,4	30,2	69,4					
				9,0	29,3	61,7	510 °C 1 ч	( $\alpha$ Co,Fe)	74,7 $\pm$ 0,1	24,7 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,0 $\pm$ 0,0	46,5 $\pm$ 0,2	53,5 $\pm$ 0,2
La <sub>3</sub> Co	0,0 $\pm$ 0,0	24,8 $\pm$ 0,1	75,2 $\pm$ 0,1								
10	10	25	65	8,2	25,3	66,6	литой	( $\alpha$ Co,Fe)	82,6 $\pm$ 0,3	16,5 $\pm$ 0,3	0,9 $\pm$ 0,1
								La <sub>3</sub> Co	0,0 $\pm$ 0,1	24,9 $\pm$ 0,2	75,1 $\pm$ 0,2
11	5	10	85	5,4	12,1	82,6	литой	( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,1 $\pm$ 0,1	99,9 $\pm$ 0,1
								La <sub>3</sub> Co	0,0 $\pm$ 0,0	23,3 $\pm$ 0,1	76,8 $\pm$ 0,1
12	10	10	80	9,2	10,1	80,7	литой	( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0
								La <sub>3</sub> Co	0,2 $\pm$ 0,3	23,2 $\pm$ 0,2	76,6 $\pm$ 0,3
								( $\alpha$ Co,Fe)	96,3	3,0	0,7
13	20	55	25	20,3	54,2	25,5	литой	LaCo <sub>13</sub>	33,6 $\pm$ 0,3	58,5 $\pm$ 0,3	7,9 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,9 $\pm$ 0,1	57,5 $\pm$ 0,3	40,6 $\pm$ 0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,9 $\pm$ 0,2	46,1 $\pm$ 0,2	53,0 $\pm$ 0,1
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	0,5	31,4	68,1
									1,5	28,7	69,8
14	20	50	30	19,8	46,8	33,4	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	53,3 $\pm$ 0,3	45,6 $\pm$ 0,2	1,1 $\pm$ 0,1
								$\tau$	35,0	53,7	11,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,3 $\pm$ 0,1	57,1 $\pm$ 0,1	40,7 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,7 $\pm$ 0,1	46,3 $\pm$ 0,2	52,9 $\pm$ 0,2
15	5	60	35	4,9	58,7	36,3	литой	LaCo <sub>5</sub>	10,3 $\pm$ 0,2	72,4 $\pm$ 0,1	17,3 $\pm$ 0,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,7 $\pm$ 0,5	69,3 $\pm$ 0,7	23,0 $\pm$ 0,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,8 $\pm$ 0,2	57,4 $\pm$ 0,4	40,8 $\pm$ 0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,5 $\pm$ 0,2	46,2 $\pm$ 0,4	53,4 $\pm$ 0,3
16	5	50	45	4,3	47,8	47,9	литой	$\tau$	25,7 $\pm$ 0,3	62,8 $\pm$ 0,3	11,5 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,6 $\pm$ 0,1	57,8 $\pm$ 0,2	40,6 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,6 $\pm$ 0,1	45,9 $\pm$ 0,3	53,5 $\pm$ 0,2
								La <sub>3</sub> Co	0,0 $\pm$ 0,0	25,7 $\pm$ 0,3	74,3 $\pm$ 0,3
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> + La <sub>3</sub> Co)	1,0	31,2	67,8
									1,6	28,6	69,8

Таблица 3.17 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
16	5	50	45	4,7	48,3	47,1	560 °С 2 ч	( $\alpha$ Co,Fe)	61,4±0,6	38,1±0,7	0,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,0±0,1	57,2±0,3	40,9±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,0±0,0	47,1±0,3	52,9±0,3
17	38	55	7	38,2	54,6	7,2	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	46,1±0,1	53,6±0,1	0,3±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	34,2±0,1	58,3±0,1	7,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	3,0	56,9	40,1
				38,4	54,7	6,9	950 °С, 94 ч	( $\gamma$ Co,Fe)	49,4±0,2	50,2±0,2	0,4±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	37,3±0,3	55,2±0,3	7,5±0,1
18	15	75	10	14,3	74,4	11,3	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	21,3±0,1	78,0±0,2	0,7±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	15,2±0,1	77,0±0,1	7,8±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	9,9±0,3	72,7±0,5	17,5±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	7,8±0,1	69,3±0,1	22,9±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,3	57,1	40,6
19	33	50	17	33,3	49,3	17,4	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	53,2±0,2	46,4±0,3	0,4±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	35,9±0,2	56,2±0,2	7,9±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,5±0,3	56,9±0,2	40,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,9±0,1	46,2±0,5	52,9±0,6
20	48	45	7	48,1	44,6	7,3	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	56,5±0,3	43,0±0,3	0,5±0,1
								$\tau$	39,4±0,7	48,9±0,6	11,7±0,4
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	3,0	56,0	41,0
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	1,0	46,9	52,1
21	44	45	11	44,1	44,2	11,7	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	57,2±0,4	42,1±0,4	0,7±0,1
								$\tau$	40,5	48,2	11,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	3,0	56,4	40,6
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	1,0	46,6	52,4
22	5	75	20	4,9	74	21,1	литой	LaCo <sub>13</sub>	8,7±0,1	83,4±0,1	7,9±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	4,1±0,1	78,7±0,1	17,2±0,2
								La <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	3,9±0,3	74,6±0,2	21,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	3,8±0,1	73,1±0,3	23,1±0,4
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,1±0,1	58,6±0,1	40,2±0,1

Таблица 3.17 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
22	5	75	20	5,1	74,1	20,8	810 °С, 4ч	LaCo <sub>5</sub>	6,0±0,2	76,6±0,3	17,4±0,1
								La <sub>5</sub> Co <sub>19</sub>	4,7±0,1	73,8±0,1	21,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	4,4±0,2	72,7±0,1	22,9±0,1
23	15	83	2	15,5	82,5	2,1	литой	(γCo,Fe)	16,3±0,1	83,6±0,1	0,1±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	12,0±0,2	80,7±0,2	7,3±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	6,4±0,4	70,6±0,2	22,9±0,6
24	2	38	60	1,8	37,3	60,9	литой	(αCo,Fe)	59,0±0,3	40,5±0,4	0,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,7±0,1	45,6±0,2	53,8±0,2
								La <sub>3</sub> Co	0,0±0,1	25,2±0,3	74,8±0,3
25	2	48	50	1,9	47,5	50,7	литой	τ	28,2±0,9	60,0±0,9	11,8±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,3±0,1	57,1±0,1	40,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,5±0,2	45,9±0,3	53,7±0,2
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	0,4	28,9	70,7
									0,8	30,3	68,9
									0,6	29,1	70,3
0,8	28,6	70,6									
26	2	53	45	1,8	51,8	46,4	литой	La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	6,3±0,3	70,5±0,3	23,3±0,5
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,1±0,1	58,4±0,2	40,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,5±0,1	46,4±0,4	53,1±0,4
27	2	33	65	1,5	32,5	66,1	литой	La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,8±0,1	45,7±0,4	53,4±0,4
								La <sub>3</sub> Co	0,1±0,1	25,0±0,6	74,9±0,5
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	1,1	31,1	67,8
									0,8	30,7	68,5
									0,8	30,8	68,4
28	2	23	75	1,9	23,0	75,1	литой	(αCo,Fe)	81,2	18,4	0,4
								La <sub>3</sub> Co	0,2±0,2	24,0±0,1	75,8±0,3
29	53	40	7	52,8	39,7	7,5	литой	(γCo,Fe)	62,0±0,6	37,7±0,6	0,3±0,2
								LaCo <sub>13</sub>	43,3±0,9	49,0±0,9	7,7±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	3,2	57,2	39,6
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,9	47,0	52,1

Таблица 3.17 – Продолжение

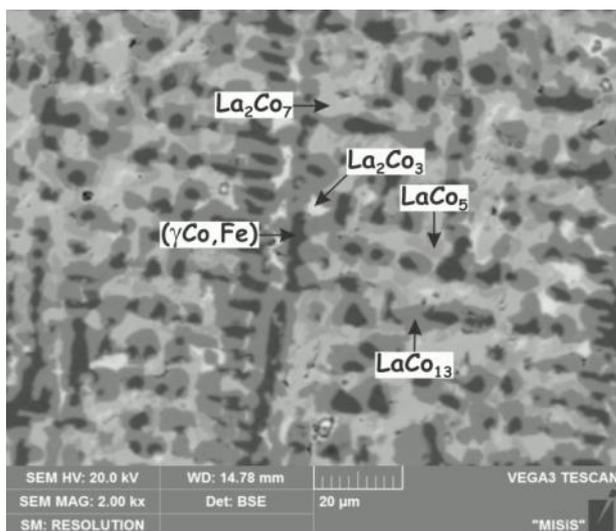
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
30	49	40	11	48,4	39	12,6	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	62,4 $\pm$ 0,9	37,1 $\pm$ 0,9	0,5 $\pm$ 0,1
								LaCo <sub>13</sub>	43,3 $\pm$ 0,4	49,0 $\pm$ 0,6	7,7 $\pm$ 0,2
								$\tau$	39,0 $\pm$ 0,3	49,5 $\pm$ 0,3	11,5 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	3,2	56,1	40,7
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	1,0	46,8	52,2
31	40	25	35	38,3	25,2	36,5	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	82,1	17,0	0,9
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	0,9	29,0	70,1
32	60	25	15	59,0	25,0	16,0	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	78,8 $\pm$ 0,2	20,6 $\pm$ 0,1	0,6 $\pm$ 0,1
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	0,9	29,8	69,3
									0,9	29,5	69,6
33	2	18	80	1,7	18,3	80,0	литой	( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0
								La <sub>3</sub> Co	0,0 $\pm$ 0,0	23,4 $\pm$ 0,3	76,6 $\pm$ 0,3
								эвтектика (( $\alpha$ Co,Fe)+La <sub>3</sub> Co +( $\beta$ La))	2,0	20,0	78,0
									1,4	20,4	78,2
37	2	20	78	1,1	20,4	78,5	литой	эвтектика (( $\alpha$ Co,Fe)+La <sub>3</sub> Co +( $\beta$ La))	1,2	20,6	78,2
									1,0	20,2	78,8
39	60	15	25	57,5	15,6	27,0	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	88,8 $\pm$ 0,2	10,4 $\pm$ 0,2	0,8 $\pm$ 0,1
								( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0
								La <sub>3</sub> Co	0,0	24,2	75,85
40	40	35	25	39,0	34,3	26,7	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	69,4	29,6 $\pm$ 0,5	0,9 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	1,0 $\pm$ 0,1	46,0 $\pm$ 0,3	53,0 $\pm$ 0,2
41	35	15	50	31,1	16,3	52,6	литой	-	-	-	-
42	25	25	50	19,6	26,4	54,0	литой	-	-	-	-
43	63	30	7	62,4	30,3	7,3	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	72,0 $\pm$ 0,3	27,6 $\pm$ 0,3	0,4 $\pm$ 0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,3	57,8	40,9
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	1,0	46,4	52,6

Таблица 3.17 – Продолжение

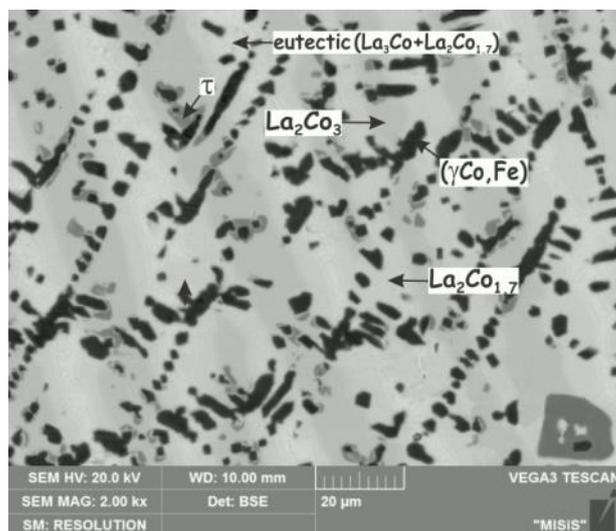
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
44	23	70	7	23,1	69,5	7,4	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	28,7±0,1	70,9±0,1	0,4±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	20,3±0,2	72,1±0,1	7,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	9,2±0,2	68,6±0,4	22,2±0,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,1	57,6	40,3
45	10	79	11	10,2	78,2	11,6	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	15,5±0,2	83,9±0,2	0,6±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	11,1±0,2	81,3±0,1	7,6±0,1
								LaCo <sub>5</sub>	7,2±0,5	75,9±0,3	16,9±0,3
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	6,2±0,2	71,1±0,5	22,7±0,2
46	29	60	11	28,5	59,2	12,2	литой	( $\gamma$ Co,Fe)	40,3±0,4	59,0±0,4	0,7±0,2
								LaCo <sub>13</sub>	28,2±0,3	64,2±0,4	7,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,8±0,1	56,9±0,2	40,3±0,3
47	15	45	40	14,3	44,3	41,4	литой	$\tau$	40,3±0,3	48,0±0,1	11,8±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	2,3±0,1	57,1±0,1	40,6±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,4±0,5	45,7±0,3	53,9±0,3
								эвтектика (La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub> +La <sub>3</sub> Co)	0,1	31,3	68,6

Среди бинарных соединений Co<sub>13</sub>La (структурный тип NaZn<sub>13</sub>, *cF112-Fm-3c*) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и согласно данным МРСА литых сплавов №29 и №30 (табл. 3.17) растворяет до 43,3 ат. % Fe. Область гомогенности этой фазы расположена вдоль изоконцентраты 7 ат. % La и широко тянется в тройную систему, что отражает значительное взаимное замещение атомов Co и Fe. Параметр решетки *a* фазы Co<sub>13</sub>La постепенно увеличиваются с увеличением содержанием Fe (табл. 3.18).

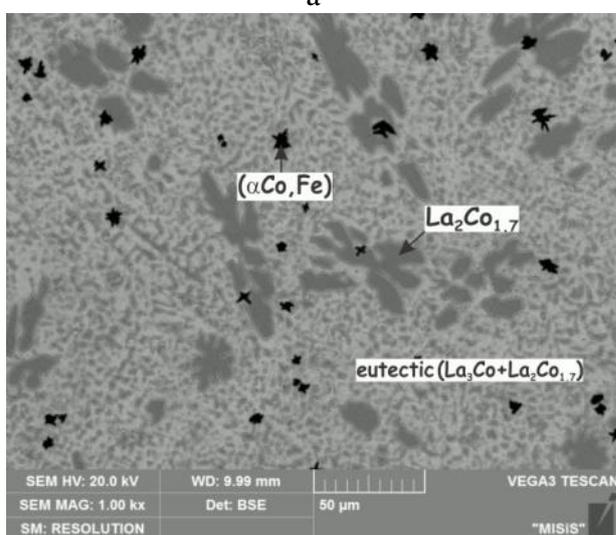
Согласно данным МРСА литого сплава №15, растворимость Fe в Co<sub>5</sub>La составляет 10,3 ат.% (таблица 3.17, рис. 3.26 б). Растворимость Fe в Co<sub>7</sub>La<sub>2</sub> при температуре солидус достигает 9,2 ат. % согласно данным МРСА литого сплава №44 (табл. 3.17). Области гомогенности остальных фаз меньше. Растворимость Fe в фазе Co<sub>19</sub>La<sub>5</sub> при температуре солидус составляет 4,7 ат.% согласно данным МРСА сплава №22. Растворимость Fe в Co<sub>3</sub>La<sub>2</sub> еще меньше и составляет 3,2 ат. % при температуре солидус. Растворимость Fe в Co<sub>1,7</sub>La<sub>2</sub> и CoLa<sub>3</sub> по данным МРСА не превышает 1 ат. %. Максимальная растворимость лантана в ( $\gamma$ Co,Fe)-фазе определена как менее 1 ат.% (см. Таблицу 3.17).



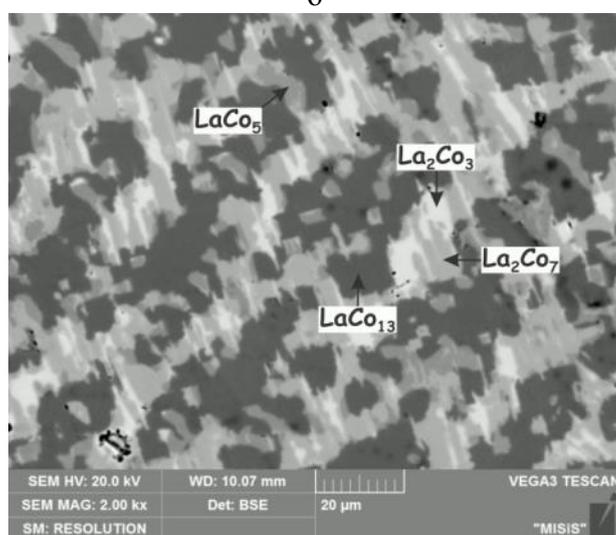
а



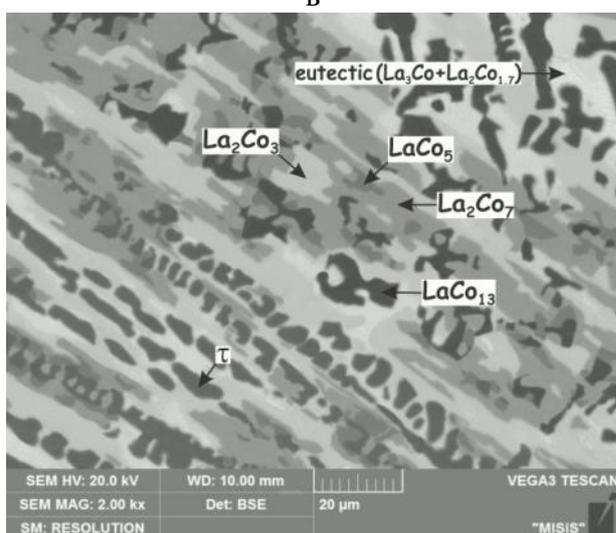
б



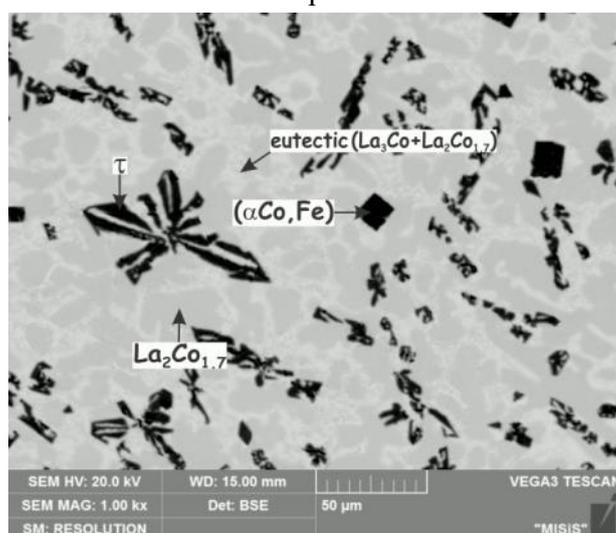
в



г



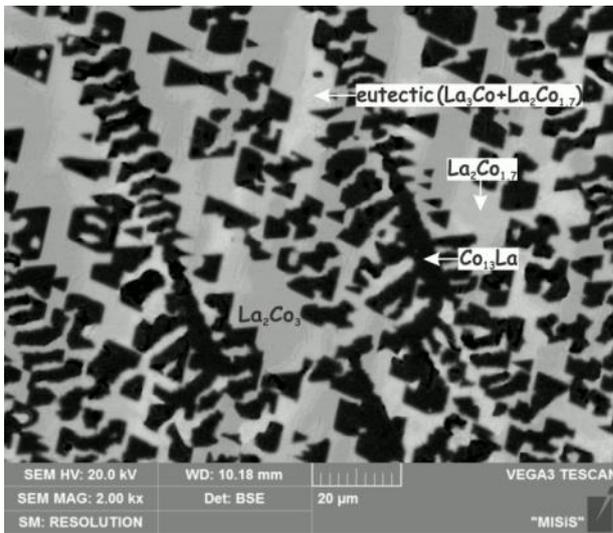
д



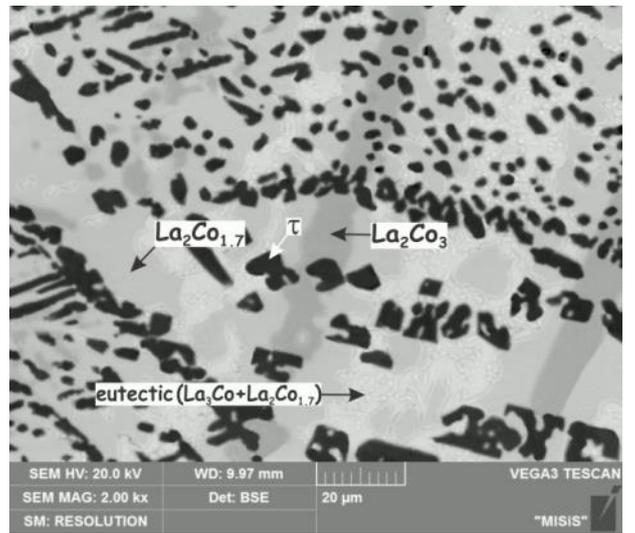
е

- а – 15Fe-75Co-10La (№18), ×2000, (γCo,Fe) + LaCo<sub>13</sub> + LaCo<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>;  
 б – 20Fe-50Co-30La (№14), ×2000, (γCo,Fe) + τ + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> + эвтектика (La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>+La<sub>3</sub>Co);  
 в – 2Fe-33Co-65La (№27), ×1000, (αCo,Fe) + La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> + эвтектика (La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>+La<sub>3</sub>Co);  
 г – 10Fe-75Co-15La (№1), ×2000, LaCo<sub>13</sub> + LaCo<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub>;  
 д – 10Fe-65Co-25La (№3), ×2000, LaCo<sub>13</sub>+τ + La<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> + эвтектика (La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>+La<sub>3</sub>Co);  
 е – 40Ce-50Co-10Fe (№8), ×1000, (αCo,Fe) + τ + La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> + эвтектика (La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> + La<sub>3</sub>Co);

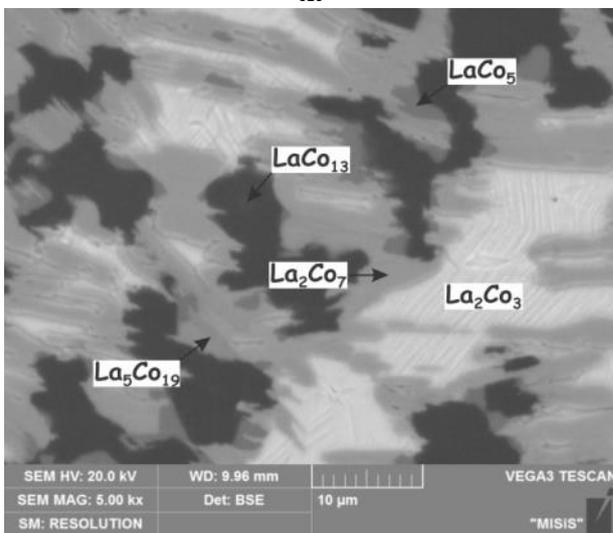
Рисунок 3.27 – Микроструктура литых сплавов системы La-Fe-Co



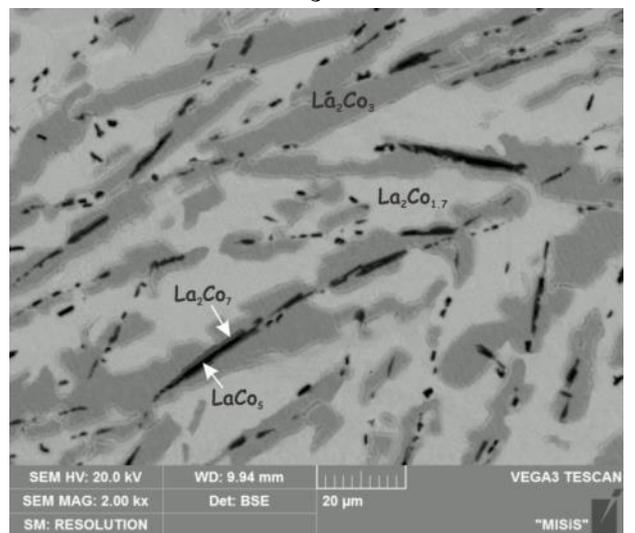
Ж



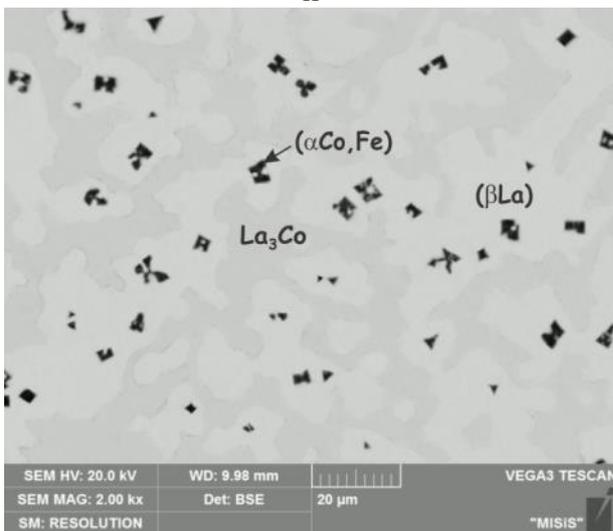
З



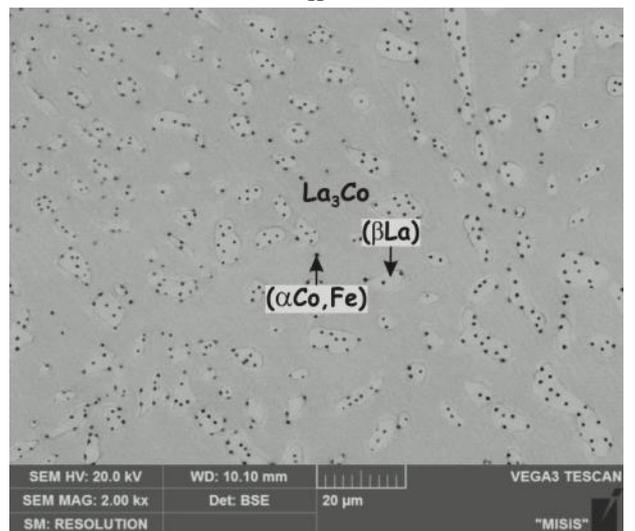
И



Й



К



Л

- ж – 20Fe-55Co-25La (№13), ×2000,  $\text{LaCo}_{13} + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{эвтектика } (\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co})$ ;  
 з – 15Fe-45Co-40La (№47), ×2000,  $\tau + \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{эвтектика } (\text{La}_2\text{Co}_{1.7} + \text{La}_3\text{Co})$ ;  
 и – 5Fe-75Co-20La (№22), ×1000,  $\text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 + \text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$ ;  
 й – 2Fe-53Co-45La (№26), ×2000,  $\text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1.7}$ ;  
 к – 10Fe-10Co-80La (№12), ×2000,  $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$ ;  
 л – 2Fe-20Co-78La (№37), ×2000,  $\text{эвтектика } ((\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La}))$

Рисунок 3.27 – Продолжение

Таблица 3.18 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы La-Fe-Co

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание	Ссылка
( $\delta$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.9315$	при >1394 °C	[24]
( $\gamma$ Fe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.6467$	при > 912 °C	[24]
( $\alpha$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
( $\epsilon$ Fe)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2.468, c = 3.96$	при 25 °C, >13 ГПа	[24]
( $\gamma$ La)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4.26$	при >865 °C	[24]
( $\beta$ La)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5.303$	при >310 °C	[24]
( $\alpha$ La)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3.7740, c = 12.171$	при 25 °C	[24]
( $\alpha$ Co)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3,5447$	при >422 °C	[24]
( $\epsilon$ Co)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2,5071, c = 4,0686$	при 25 °C	[24]
Co <sub>13</sub> La	NaZn <sub>13</sub> , <i>F112-Fm-3c</i>	$a = 11,386(1)$	75Co-10Fe-15La, литой	ДР
		$a = 11,487(1)$	55Co-20Fe-25La, литой	ДР
Co <sub>5</sub> La	CaCu <sub>5</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 5,100(5), c = 3,968(5)$	-	[80]
		$a = 5,117, c = 3,975$	-	[82]
		$a = 5,120(1), c = 3,999(1)$	75Co-10Fe-15La, литой	ДР
Co <sub>19</sub> La <sub>5</sub>	<i>R-3m</i>	$a = 5.123, c = 48.74$	-	[83, 113]
$\beta$ Co <sub>7</sub> La <sub>2</sub>	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 5,11(1), c = 36,69(2)$	-	[80]
		$a = 5,109, c = 36,701$	-	[82]
		$a = 5,149(1), c = 36,80(2)$	75Co-10Fe-15La, литой	ДР
$\alpha$ Co <sub>7</sub> La <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 5,101(5), c = 24,511(8)$	-	[80]
		$a = 5,109, c = 24,523$	-	[82]
Co <sub>3</sub> La <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> , <i>oS20-Cmca</i>	$a = 10,34(1), b = 4,886(7),$ $c = 7,811(5)$	-	[80]
Co <sub>1.7</sub> La <sub>2</sub>	Co <sub>1.7</sub> La <sub>2</sub> , <i>mS8-C2/m</i>	$a=8,45361(1), b=4,8807(1),$ $c = 4,2723(2)$	-	[171]
CoLa <sub>3</sub>	Fe <sub>3</sub> C, <i>oP16-Pnma</i>	$a = 7,277(9), b = 10.02(1),$ $c = 6.575(8)$	-	[80]
(Co,Fe) <sub>17</sub> La <sub>2</sub>	Th <sub>2</sub> Zn <sub>17</sub> , <i>R-3m</i>	$a = 8.524, c = 12.37$	-	[129]

ДР – результаты данной работы

### 3.2.3.3 Поверхность ликвидус

Проекция поверхности ликвидус системы Fe-Co-La, построенная по результатам данного исследования, показана на рис. 3.26 *а*. Она характеризуется наличием 13 полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ( $\gamma$ Co,Fe), ( $\delta$ Fe), ( $\alpha$ Co,Fe), ( $\gamma$ La), ( $\beta$ La), бинарных соединений  $\text{Co}_{13}\text{La}$ ,  $\text{Co}_5\text{La}$ ,  $\text{Co}_{19}\text{La}_5$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ ,  $\text{CoLa}_3$  и тройного соединения ( $\text{Co,Fe}$ ) $_{17}\text{La}_2$  ( $\tau$ ), разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в десяти четырехфазных инвариантных равновесиях. Одно четырехфазное инвариантное равновесие является эвтектического типа, два перитектического типа, все остальные – переходного типа. Положение моновариантных кривых уточняли путем построения и обработки ряда пересекающихся политермических сечений, так чтобы каждый сплав находился по меньшей мере в трех из них. Политермические сечения построены на основе данных ДТА.

Наибольшую область поверхности ликвидус (рис. 3.26 *а*) занимает поле первичной кристаллизации фазы ( $\gamma$ Co,Fe). Поля первичной кристаллизации других фаз заметно меньше. Положение моновариантных кривых и инвариантных точек установлено главным образом по результатам микроструктурного анализа (рис. 3.27). Поле первичной кристаллизации ( $\gamma$ Co,Fe)-фазы граничит с полями первичной кристаллизации большинства фаз:  $\tau$ ,  $\text{Co}_{13}\text{La}$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ ,  $\text{CoLa}_3$ , ( $\delta$ Fe), ( $\alpha$ Co,Fe) и ( $\beta$ La). Микроструктурный анализ литых образцов показал, что большинство исследуемых сплавов №№17-21, 23, 29-32, 39-46, 51, 53-55, 60-62 расположены в области первичной кристаллизации ( $\gamma$ Co,Fe)-фазы. Типичные микроструктуры сплавов из этой области показаны на рис. 3.27 *а, б, г*. Черные зерна первичных кристаллов фазы ( $\gamma$ Co,Fe) хорошо видны на микроструктуре. Кристаллизация сплава № 14, которая начинается образованием ( $\gamma$ Co,Fe)-фазы (черные зерна), продолжается образованием  $\tau$ -фазы (серые зерна) вокруг первичных зерен, затем образуются фазы  $\text{Co}_3\text{La}_2$  (светло-серые зерна) и  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  (светлые зерна) и заканчивается кристаллизация образованием эвтектики ( $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$ ) (рис. 3.27 *б*). В сплаве № 18 путь кристаллизации также довольно сложный и происходит следующим образом: после первичной кристаллизации фазы ( $\gamma$ Co,Fe) (черные зерна), образуются фазы  $\text{Co}_{13}\text{La}$  (темно-серые зерна),  $\text{Co}_5\text{La}$  (серые зерна),  $\text{Co}_7\text{La}_2$  (светло-серые зерна) и  $\text{Co}_3\text{La}_2$  (светлые зерна) (рис. 3.27 *а*).

Сплавы №№ 8-10, 12, 24, 27, 28 расположены в области первичной кристаллизации фазы ( $\alpha$ Co,Fe)-фазы (рис. 3.27 *в, е, к*). Это поле ограничено точками составов сплавов №№8, 24, 27, 28 и 12, в которых наблюдается лишь небольшое количество первичных зерен ( $\alpha$ Co,Fe)-фазы (рис. 3.27 *в, е, к*).

Сплавы №№ 1, 3, 13, 22, 48, 50, 52, 56, 57, 59 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{Co}_{13}\text{La}$  (рис. 3.27 *д, ж, и*). Наблюдение первичной  $(\gamma\text{Co,Fe})$ -фазы в сплаве № 14 (рис. 3.27 *б*) в отличие от первичной фазы  $\text{Co}_{13}\text{La}$  в образцах № 1 и № 13 (рис. 3.27 *ж, и*) свидетельствует о том, что моновариантная кривая  $L + (\gamma\text{Co,Fe}) \rightleftharpoons \text{Co}_{13}\text{La}$  совместной кристаллизации фаз  $(\gamma\text{Co,Fe})$  и  $\text{Co}_{13}\text{La}$  расположена между составами этих сплавов.

Некоторое внимание следует также уделить микроструктуре сплава № 3 (рис. 3.27 *д*). Возникает вопрос относительно первичной фазы в этом сплаве – это либо фаза  $\text{Co}_{13}\text{La}$  (черные зерна), либо  $\tau$ -фаза (темно-серые зерна). И  $\text{Co}_{13}\text{La}$  и  $\tau$  выглядят как первичные. Скорее всего, первичной фазой в этом сплаве является фаза  $\text{Co}_{13}\text{La}$ , затем, после первичной кристаллизации  $\text{Co}_{13}\text{La}$ , жидкость обогащается лантаном и кристаллизуется  $\tau$ -фаза, которая также выглядит как первичная. Это свидетельствует том, что сплав №3 расположен практически на моновариантной кривой совместной кристаллизации фаз  $\text{Co}_{13}\text{La}$  и  $\tau$ . После кристаллизации фаз  $\text{Co}_{13}\text{La}$  и  $\tau$  в сплаве № 3 образуются фазы  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$  и заканчивается кристаллизация образованием эвтектики  $(\text{Co}_{1.7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3)$  (рис. 3.27 *д*).

Сплавы №№ 2, 4-7, 16, 24, 47, 48, 58 расположены в области первичной кристаллизации  $\tau$ -фазы (рис. 3.27 *з*). Относительное положение моновариантных кривых и состава тройного соединения ( $\tau$ -фазы) позволило сделать вывод, что соединение плавится инконгруэнтно. Инконгруэнтное образование  $\tau$ -фазы также подтверждается характером кристаллизации и температурами ликвидус сплавов в этой области составов.

В сплаве № 8, который показан на рис. 3.27 *е* отчетливо видны первичные зерна  $(\alpha\text{Co,Fe})$ -фаза с типичной кубической формой зерен (черного цвета), затем в этом сплаве кристаллизуется  $\tau$ -фазы (темно-серые) и также выглядит как первичная. Это указывает на то, что этот сплав расположен очень близко к моновариантной кривой совместной кристаллизации фаз  $\tau$  и  $(\gamma\text{Co,Fe})$ . Продолжается кристаллизация в этом сплаве образованием фазы  $\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$  (серая), и заканчивается образованием эвтектики  $(\text{Co}_{1.7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3)$  (рис. 3.27 *е*).

В богатом лантаном углу и вдоль стороны  $\text{Co-La}$  присутствуют поля первичной кристаллизации фаз на основе компонентов  $(\beta\text{La})$ ,  $(\gamma\text{La})$  и  $(\alpha\text{Fe})$  и фаз на основе лантанидов кобальта  $\text{Co}_{19}\text{La}_5$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{1.7}\text{La}_2$  и  $\text{CoLa}_3$ . Все они довольно узкие. Поле  $(\beta\text{La})$  построено путем наблюдения первичной  $(\beta\text{La})$ -фазы в сплавах № 11 и №33 в отличие от первичной  $(\gamma\text{Co,Fe})$ -фазы в сплаве № 12. Поля  $(\gamma\text{La})$  и  $(\alpha\text{Fe})$ , а также  $(\delta\text{Fe})$  показаны ориентировочно.

Границы областей первичной кристаллизации фаз на основе лантанидов кобальта  $\text{Co}_{19}\text{La}_5$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  и  $\text{CoLa}_3$  определяли в основном по микроструктуре сплавов расположенных вдоль изоконцентраты 2Fe. Область первичной кристаллизации фазы  $\text{Co}_5\text{La}$  определили по микроструктуре сплавов № 15 и № 26 (рис. 3.27 *й*). На микроструктуре видно, что эти сплавы расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{Co}_5\text{La}$ . Причем в сплаве № 26 количество первичных зерен фазы  $\text{Co}_5\text{La}$  очень низкое. После первичной кристаллизации  $\text{Co}_5\text{La}$  (черные зерна) в этих сплавах образуется фаза  $\text{Co}_7\text{La}_2$  (темно-серые зерна) вокруг первичных зерен, а затем кристаллизуются фазы  $\text{Co}_7\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$  и  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  (рис. 3.27 *й*).

В области первичной кристаллизации фазы  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  сплавы не исследовались, но следует отметить, что поле первичной кристаллизации этой фазы самое узкое и ограничено точкой состава сплава №26. Моновариантные кривые  $L + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Co}_{19}$  ( $p_4U_1$ ) и  $L + \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Co}_7$  ( $p_5U_1$ ) существенно не тянутся на тройную систему, а пересечение этих кривых дает состав жидкости  $U_1$ , который не может содержать более 1 ат. % Fe. Очень узкую область первичной кристаллизации также занимает фаза  $\text{La}_2\text{Co}_7$ . Только сплав №25 расположен в области первичной кристаллизации этой фазы.

Области первичной кристаллизации фаз  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  и  $\text{CoLa}_3$  ограничены точками составов сплавов № 24, 27 и № 28, соответственно. В сплавах № 24 и №27 первичной является  $(\alpha\text{Co,Fe})$ -фаза, затем кристаллизуется фаза  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  и заканчивается кристаллизация образованием эвтектики ( $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2 + \text{CoLa}_3$ ). Наличие небольшого количества первичной  $(\alpha\text{Co,Fe})$ -фазы в этих сплавах свидетельствует о том, что поле первичной кристаллизации фазы  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  не тянется в тройную систему дальше, чем до 1 ат.% Fe (рис. 3.27 *в*). В сплаве № 28 также первичной является  $(\gamma\text{Co,Fe})$ -фаза, затем кристаллизуется фаза  $\text{CoLa}_3$  и заканчивается кристаллизация образованием тройной эвтектики ( $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\beta\text{La}) + \text{CoLa}_3$ ). Следует отметить, что эта моновариантная кривая  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{CoLa}_3$  имеет седловинную точку максимума, соответствующую максимуму температуры на линейчатой поверхности солидус двухфазной области  $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{CoLa}_3$  при  $\sim 540$  °С.

Анализ микроструктуры сплава № 37 показал наличие тройной эвтектики ( $(\beta\text{La}) + (\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_3\text{Co}$ ). Увеличение  $\times 5000$  (рис. 3.27 *л*) позволило идентифицировать три фазы в эвтектике:  $(\alpha\text{Fe,Co})$  (черные зерна),  $\text{CoLa}_3$  (серые зерна) и  $(\beta\text{La})$  (белые зерна). Эту тройную эвтектику также наблюдали в сплавах №33 и №28, причем, в первом сплаве первичной является  $(\beta\text{La})$ -фаза, а во втором –  $(\alpha\text{Fe,Co})$ . Состав тройной эвтектики ( $(\beta\text{La}) +$

( $\alpha\text{Fe,Co}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$ ) по данным МРСА сплавов №33 и №37 составляет 1,4Fe-20,3Co-78,3La (таблица 3.17, рис. 3.27 л).

Изотермы поверхности ликвидус (рис. 3.26 а) построены на основе данных ДТА (таблица 3.16) и дополнительно уточнены путем построения вертикальных пересекающихся разрезов, так чтобы каждый сплав находился, по меньшей мере, в двух из них.

### 3.2.3.4 Поверхность солидус

Поверхность солидус (рис. 3.26 б) системы Fe-Co-La построена главным образом на основе данных ДТА, РФА, МСА и МРСА (таблицы 3.17-3.18). Данные, полученные на литых образцах и отожженных при субсолидусной температуре, отнесены к температуре солидус. Поверхность солидус системы характеризуется наличием трехфазных областей  $\tau$  +  $\text{LaCo}_{13}$  +  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  +  $\text{LaCo}_5$  +  $\text{La}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Co}_7$  +  $\tau$  +  $\text{La}_2\text{Co}_3$ ,  $\text{LaCo}_5$  +  $\text{La}_2\text{Co}_7$  +  $\tau$ ,  $\tau$  + ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_2\text{Co}_3$ ,  $\text{LaCo}_{13}$  +  $\tau$  + ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ),  $\text{La}_2\text{Co}_3$  +  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  + ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ), ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$  +  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$  + ( $\beta\text{La}$ ), ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{Co}_{13}\text{La}$  + ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ) и соответствующих двухфазных областей. Состав фаз определен методом МРСА, а положение инвариантных точек жидкости установлено по пересечению моновариантных кривых, обоснование положения которых обсуждено выше.

Существование трехфазной области ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$  + ( $\beta\text{La}$ ) установлено на основе данных МСА и МРСА литых сплавов №№ 11, 12, 28, 33, 37. Микроструктура литого сплава № 12, которая показана на рисунке 3.27 к, четко показывает наличие трех фаз: черную, серую и светло-серую, которые соответствуют фазам ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ),  $\text{La}_3\text{Co}$  и ( $\beta\text{La}$ ), соответственно. Кривые нагрева этих сплавов показывают, что температура соответствующей изотермической плоскости равна 527 °С (табл. 3.16). Эта трехфазная область ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$  + ( $\beta\text{La}$ ) образуется вследствие протекания инвариантной четырехфазной реакции эвтектического типа  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La})$  при 527 °С. Эвтектический тип этого равновесия подтверждается микроструктурой эвтектического ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) +  $\text{La}_3\text{Co}$  + ( $\beta\text{La}$ ) сплава №37 (рис. 3.27 л).

Наличие трехфазной области  $\text{La}_3\text{Co}$  +  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  + ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ), а также ее положение установлено на основе данных МСА и МРСА сплавов №№ 8-10, отожженных при подсолидусной температуре (510 °С). Микроструктура отожженного при 510 °С сплава №9 из этой трехфазной области показана на рис. 3.28 а. Черные и серые зерна соответствуют фазам ( $\alpha\text{Co,Fe}$ ) и  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ , а светло-серые зерна соответствуют фазе  $\text{La}_3\text{Co}$ . Кривые нагрева этих сплавов, а также сплавов №№ 24, 27, 31, 32 показывают

инвариантный эффект при 515 °С (таблица 3.16). Тип инвариантных равновесий определяли как относительным положением точек жидкой и твердой фаз в равновесии, так и их температурой по сравнению с температурами входящих и исходящих равновесий. Трехфазная область поверхности солидус  $\text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + (\alpha\text{Co,Fe})$  является результатом протекания инвариантной четырехфазной реакции переходного типа  $L + (\alpha\text{Co,Fe}) \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  при температуре 515 °С. Аргументы в пользу этого вывода заключаются в следующем: (1) температура солидус трехфазной области  $\text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + (\alpha\text{Co,Fe})$  выше температуры эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  в бинарной системе Co-La; (2) в большинстве исследованных сплавов наблюдали эвтектику  $\text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Эта эвтектика не наблюдалась бы, если бы инвариантное равновесие  $L + (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  имело эвтектический характер  $L \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_3\text{Co} + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Чтобы дополнительно подтвердить переходной тип этой реакции, мы проводили также сравнительный термический анализ со скоростью нагрева 5 К / мин на трехкомпонентном сплаве № 27 и бинарном эвтектическом сплаве 69La-31Co (№38). Было замечено, что бинарный сплав начал плавиться раньше, чем трехкомпонентный сплав №27. Данные ДТА показали, что температуры солидус трехкомпонентного сплава № 27 и бинарного эвтектического сплава 69La-31Co (№38) составляют 515 °С и 514 °С, соответственно.

Согласно данным МСА и МРСА сплавы №№ 5-7, 14, 16, отожженные при подсолидусной температуре (560 °С) расположены в трехфазной области  $(\alpha\text{Co,Fe})$  (черные зерна) +  $\text{La}_2\text{Co}_3$  (серые зерна) +  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  (светло-серые зерна) (рис. 3.28 б). Кривые нагрева этих сплавов показывают инвариантный эффект при 573 °С (таблица 3.16). Следовательно, трехфазная область  $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  также образуется вследствие протекания инвариантного четырехфазного равновесия переходного типа  $L + \text{La}_2\text{Co}_3 \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  при 573 °С.

Существование трехфазной области  $\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$ , а также ее положение установлено на основе данных МСА и МРСА отожженных при подсолидусной температуре (660 °С) сплавов №№ 2, 3, 15 (табл. 3.17, рис. 3.28 г, и). Микроструктура отожженного при 660 °С сплава № 2 из этой трехфазной области приведена на рисунке 3.28 в а и показывает наличие трех фаз. Темно-серые зерна соответствуют  $\tau$ -фазе, серые и светло-серые соответствуют фазам  $\text{La}_2\text{Co}_7$  и  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , соответственно. Кривые нагрева сплавов №№ 2, 3, 15 демонстрируют инвариантный эффект при 673 °С (табл. 3.16). Указанная трехфазная область образуется вследствие протекания четырехфазного инвариантного равновесия переходного типа  $L + \text{La}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$  при 673 °С.

На поверхности солидус системы La-Co-Fe присутствует также очень узкая трехфазная область  $\text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7$  с участием фазы  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$ . Существование этой трехфазной области, а также ее точное положение установлено на основе данных МСА и МРСА отожженного при подсолидусной температуре (805 °С) сплава №22 (табл. 3.17, рис. 3.28 г), микроструктура которого показывает три фазы:  $\text{La}_5\text{Co}_{19}$  (серые зерна),  $\text{LaCo}_5$  (темно-серые зерна) и  $\text{La}_2\text{Co}_7$  (светло-серые зерна). Кривая нагрева этого сплава показывает, что температура соответствующей изотермической плоскости составляет 818 °С. Следовательно, трехфазная область  $\text{La}_5\text{Co}_{19} + \text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7$  образуется вследствие протекания четырехфазного инвариантного равновесия переходного типа  $\text{L} + \text{La}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Co}_7 + \text{LaCo}_5$  при 818 °С.

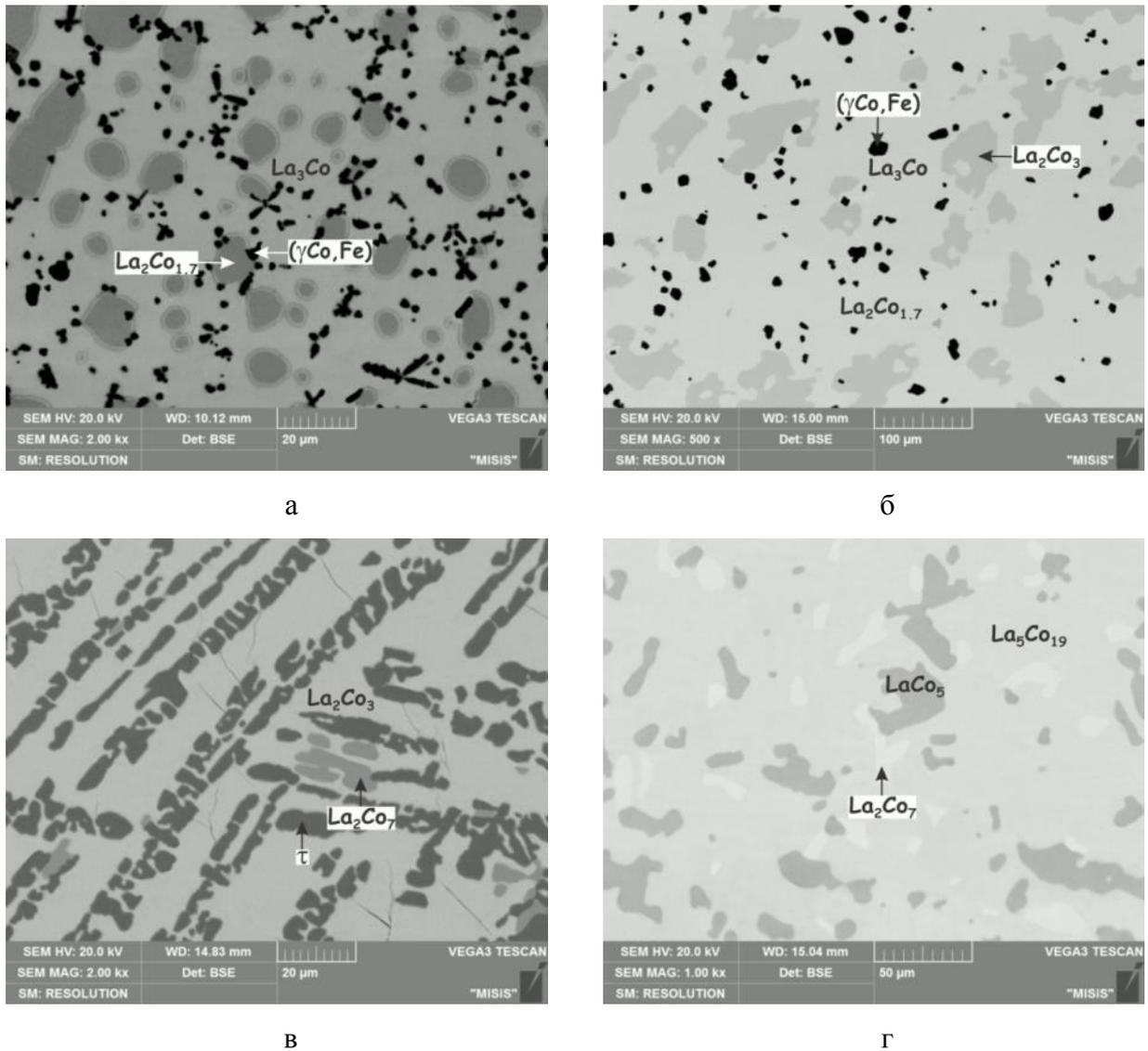
На поверхности солидус в богатом кобальтом углу также образуются две очень узкие трехфазные области с участием  $\tau$ -фазы:  $\tau + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5$  и  $\text{LaCo}_5 + \text{La}_2\text{Co}_7 + \tau$ , положение которых установлено исходя из взаимного расположения областей гомогенности фаз и положения конод двухфазных сплавов по данным МРСА (табл. 3.17), поскольку соответствующие трехфазные сплавы отсутствуют. Указанные трехфазные области нанесены на рис. 3.26 б пунктиром, поскольку координаты вершин соответствующих конодных треугольников, определены ориентировочно и нуждаются в уточнении.

$\tau$ -фаза, кроме выше упомянутых равновесий с фазами  $\text{LaCo}_{13}$ ,  $\text{LaCo}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Co}_7$  и  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , также принимает участие в равновесии с  $(\alpha\text{Co,Fe})$ -фазой, образуя при этом еще две очень узкие трехфазные области  $\tau + (\alpha\text{Co,Fe}) + \text{La}_2\text{Co}_3$  и  $\text{LaCo}_{13} + \tau + (\alpha\text{Co,Fe})$  и соответствующие двухфазные. Хотя составы приготовленных нами сплавов не попали в соответствующие трехфазные области, их существование также не вызывает сомнений. О положении вершин соответствующих конодных треугольников можно судить исходя из данных соседних двухфазных сплавов и взаимного расположения областей гомогенности фаз.

### 3.2.3.5 Инвариантные равновесия

Суперпозиция проекций поверхностей ликвидус и солидус системы Fe-Co-La, которая представляет собой диаграмму плавкости, показана на рис. 3.26 в. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций эвтектического типа  $\text{L}_{\text{E1}} \rightleftharpoons \text{La}_3\text{Co} + (\beta\text{La}) + (\alpha\text{Co,Fe})$ , перитектического типа  $\text{L}_{\text{P1}} + \text{LaCo}_{13} + \text{LaCo}_5 \rightleftharpoons \tau$ ,  $\text{L}_{\text{P2}} + (\gamma\text{Co,Fe}) + \text{Co}_{13}\text{La} \rightleftharpoons (\alpha\text{Co,Fe})$  и

переходного типа  $L_{U1} + LaCo_{13} \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe) + \tau$ ,  $L_{U2} + La_5Co_{19} \rightleftharpoons LaCo_5 + La_2Co_7$ ,  $L_{U3} + LaCo_5 \rightleftharpoons \tau + La_2Co_7$ ,  $L_{U4} + La_2Co_7 \rightleftharpoons \tau + La_2Co_3$ ,  $L_{U5} + \tau \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe) + La_2Co_3$ ,  $L_{U6} + La_2Co_3 \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe) + La_2Co_{1.7}$  и  $L_{U7} + (\alpha Co, Fe) \rightleftharpoons La_3Co + La_2Co_{1.7}$ , происходящих при температурах 527, ~1000, ~970, ~950, 818, 687, 673, 645, 573 и 515 °C, соответственно. Все инвариантные равновесия в системе Fe-Co-La суммированы в таблице 3.19. На рисунке 3.29 показана схема реакций системы La-Fe-Co при кристаллизации.



а – 10Fe-30Co-60La (№ 9), 510 °C,  $\times 2000$ ,  $(\alpha Co, Fe) + La_3Co + La_2Co_{1.7}$ ;

б – 5Fe-50Co-45La (№ 16), 510 °C,  $\times 500$ ,  $(\alpha Co, Fe) + La_2Co_3 + La_2Co_{1.7}$ ;

в – 10Fe-62Co-25La (№ 2), 660 °C,  $\times 2000$ ,  $La_2Co_3 + \tau + La_2Co_7$

г – 5Fe-75Co-20La (№ 22), 810 °C,  $\times 2000$ ,  $La_2Co_7 + LaCo_5 + La_5Co_{19}$

Рисунок 3.28 – Микроструктура отожженных при подсолидусной температуре сплавов системы La-Fe-Co

Таблица 3.15 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Co-La

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Co	La
E <sub>1</sub>	$L_{E1} \rightleftharpoons La_3Co + (\beta La) + (\alpha Co, Fe)$	527	4	17,5	78,5
P <sub>1</sub>	$L_{P1} + LaCo_{13} + LaCo_5 \rightleftharpoons \tau$	~1000	8	5,5	26,5
P <sub>2</sub>	$L_{P2} + LaCo_{13} + (\gamma Co, Fe) \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe)$	~970	19	47	34
U <sub>1</sub>	$L_{U1} + LaCo_{13} \rightleftharpoons \tau + (\alpha Co, Fe)$	~950	18	48	34
U <sub>2</sub>	$L_{U2} + La_5Co_{19} \rightleftharpoons LaCo_5 + La_2Co_7$	818	1	52	47
U <sub>3</sub>	$L_{U3} + LaCo_5 \rightleftharpoons \tau + La_2Co_7$	687	10	3	87
U <sub>4</sub>	$L_{U4} + La_2Co_7 \rightleftharpoons \tau + La_2Co_3$	673	3	44,5	52,5
U <sub>5</sub>	$L_{U5} + \tau \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe) + La_2Co_3$	645	5	37	58
U <sub>6</sub>	$L_{U6} + La_2Co_3 \rightleftharpoons (\alpha Co, Fe) + La_2Co_{1.7}$	573	3	35	62
U <sub>7</sub>	$L_{U7} + (\alpha Co, Fe) \rightleftharpoons La_3Co + La_2Co_{1.7}$	515	0,5	31	68,5

### 3.2.3.6 Изотермические сечения при 500 и 600 °C

Для определения фазовых равновесий в системе Fe-La-Co в твердом состоянии, а именно при температурах 500 и 600 °C, и построения соответствующих изотермических сечений методами МСА и МРСА изучены образцы, отожженные при 500 и 600 °C в течение 180-270 часов. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, и информации о соответствующих бинарных системах построены фрагменты изотермических сечений системы Fe-Co-La при температурах 500 (в богатой La области) и 600 °C (в богатой Co области), которые показаны на рис. 3.30. Фазовый состав исследуемых сплавов и результаты МРСА приведены в табл. 3.20 и табл. 3.21 соответственно. Микроструктуры некоторых отожженных образцов из разных фазовых областей представлены на рис. 3.31.

В богатой кобальтом области изотермическое сечение при 600 °C (рис. 3.30) отличается от проекции поверхности солидус (см. рис. 3.26 б). Отличия связаны, в основном, с изменением растворимости третьего компонента в каждой из фаз и, таким образом, сдвиге вершин трехфазных областей. Поскольку большинство фаз имеют широкие области гомогенности, эти сдвиги значительны.

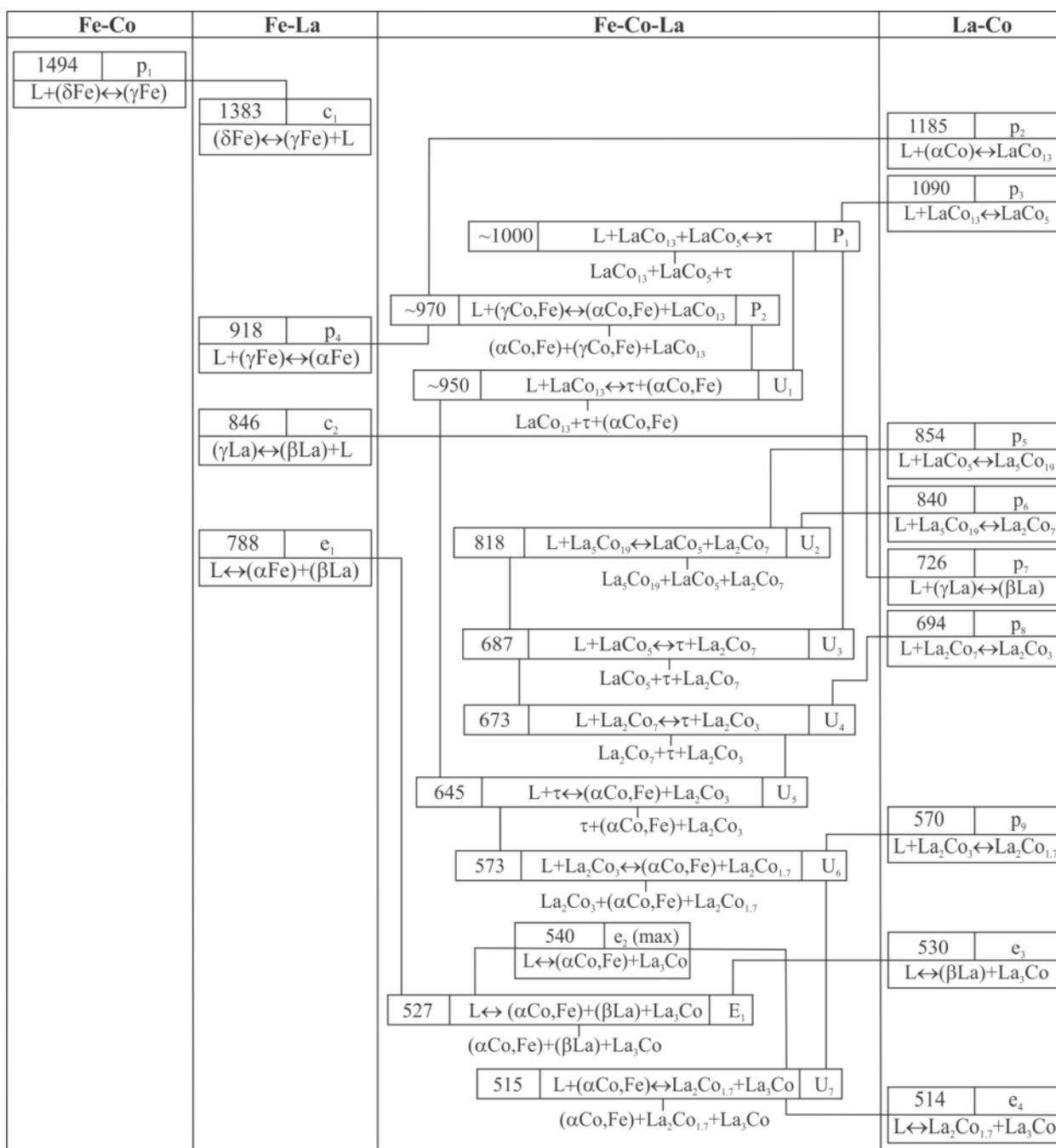
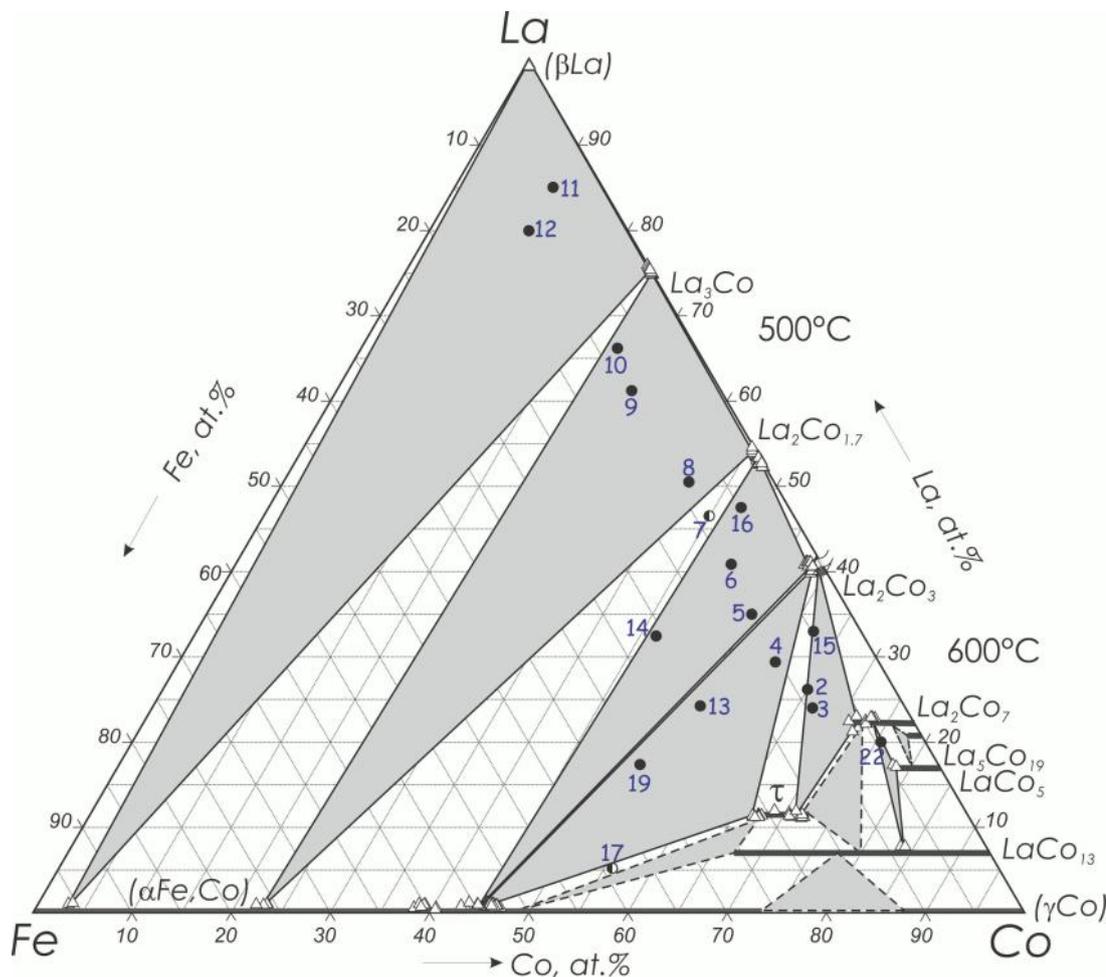


Рисунок 3.29 – Схема реакций в системе La-Co-Fe при кристаллизации

Изотермическое сечение системы La-Co-Fe при 600 °С в области концентраций от ~40 % (ат.) Со характеризуется наличием узких трехфазных областей и широких двухфазных областей. τ-фаза определяет характер фазовых равновесий в системе при 600 °С и сосуществует с большинством фаз, а именно (αFe,Co), Co<sub>3</sub>La<sub>2</sub>, Co<sub>7</sub>La<sub>2</sub> и Co<sub>13</sub>La образуя четыре трехфазные области Co<sub>7</sub>La<sub>2</sub> + τ + Co<sub>3</sub>La<sub>2</sub>, (αFe,Co) + τ + Co<sub>3</sub>La<sub>2</sub>, (αFe,Co) + τ + Co<sub>13</sub>La, τ + Co<sub>13</sub>La + Co<sub>7</sub>La<sub>2</sub> и соответствующие двухфазные области. Еще три трехфазные области без участия τ-фазы образуются в системе La-Co-Fe при 600 °С в

богатой Co области, а именно  $\text{Co}_7\text{La}_2 + \text{Co}_5\text{La} + \text{Co}_{13}\text{La}$ ,  $\text{Co}_7\text{La}_2 + \text{Co}_5\text{La} + \text{Co}_{19}\text{La}_5$  и  $(\alpha\text{Fe,Co}) + (\gamma\text{Co}) + \text{Co}_{13}\text{La}$ .



● – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

Рисунок 3.30 – Изотермические сечения системы Fe-La-Co при 600 (в богатой Co области) и 500 °C (в богатой La области)

Согласно данным МСА и МРСА сплавы №№ 4, 13, 19, отожженные при 600 °C в течение 180 часов, расположены в трехфазной области  $(\alpha\text{Fe}) + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$  (рис. 3.31 г). Микроструктура сплава №19, которая показана на рис.3,31 г, свидетельствует о наличии трех фаз: темно-серой, серой и светло-серой. Эти фазы идентифицированы как  $(\alpha\text{Fe})$ ,  $\tau$  и  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , соответственно.

Существование трехфазной области  $\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$ , а также ее положение установлено на основе данных МСА и МРСА отожженных при температуре 600 °C в течение 180 часов сплавов №№ 2, 3, 15 (табл. 3.21, рис. 3.31 г). На микроструктуре образца №3, которая показана на рис. 3.31 г, хорошо различимы три фазы. Они были

идентифицированы методом МРСА следующим образом: темные зерна соответствуют  $\tau$ -фазе, а серые и светло-серые соответствуют фазам  $\text{La}_2\text{Co}_7$  и  $\text{La}_2\text{Co}_3$ , соответственно.

Микроструктура отожженного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 180 часов сплава №22 свидетельствует о том, что этот сплав расположен в трехфазной области  $\text{La}_2\text{Co}_7 + \text{LaCo}_5 + \text{LaCo}_{13}$ .

Таблица 3.20 – Фазовый состав исследованных сплавов системы Fe-Co-La при  $600$  и  $500\text{ }^\circ\text{C}$

№	Сплав						Термо- обработка	Фазовый состав
	Номинальный			Измеренный				
	Fe	Co	La	Fe	Co	La		
2	10	62	28	9,1	64,8	26,1	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
3	10	65	25	9,5	66,5	24,0	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
4	10	60	30	10,5	60,2	29,4	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
5	10	55	35	9,8	54,2	36,0	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_2\text{Co}_3$
6	10	50	40	9,2	50,0	40,8	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_2\text{Co}_3$
7	10	45	45	10,1	43,4	46,5	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$
8	10	40	50	8,6	40,9	50,5	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co}$
9	10	30	60	8,8	29,2	62,0	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co}$
10	10	25	65	8,0	25,8	66,2	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_3\text{Co}$
11	5	10	85	-	-	-	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$
12	10	10	80	12,8	12,1	75,1	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + (\beta\text{La}) + \text{La}_3\text{Co}$
13	20	55	25	20,6	55,1	24,3	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
14	20	50	30	21,0	46,6	32,5	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_2\text{Co}_3$
15	5	60	35	5,0	62,0	33,0	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$\text{La}_2\text{Co}_7 + \tau + \text{La}_2\text{Co}_3$
16	5	50	45	4,8	47,7	47,5	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_{1,7} + \text{La}_2\text{Co}_3$
17	38	55	7	-	-	-	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{LaCo}_{13}$
19	33	50	17	33,7	49,6	16,7	$500\text{ }^\circ\text{C}$ , 270 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_3$
				30,1	52,5	17,4	$600\text{ }^\circ\text{C}$ , 180 ч	$(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \tau$

Фаза  $(\alpha\text{Fe,Co})$  определяет характер фазовых равновесий в системе Fe-Co-La при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  в области концентраций до  $\sim 60\%$  (ат.) Co и сосуществует с фазами  $(\beta\text{La})$ ,  $\text{CoLa}_3$ ,  $\text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{La}_2$ , образуя три трехфазные области  $(\alpha\text{Co,Fe}) + (\beta\text{La}) + \text{CoLa}_3$ ,  $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{CoLa}_3 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$ ,  $(\alpha\text{Co,Fe}) + \text{Co}_3\text{La}_2 + \text{Co}_{1,7}\text{La}_2$  и соответствующие двухфазные области.

Таблица 3.21 – Состав фаз сплавов системы Fe-Co-La, отожженных при 500 °С в течение 90-240 часов, по данным МРСА

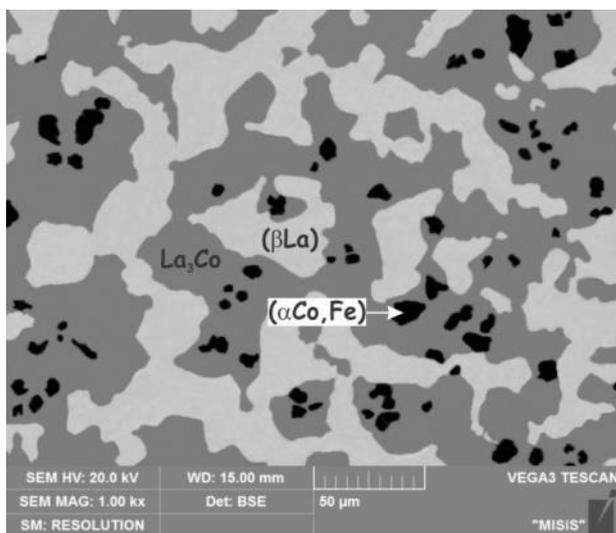
№	Сплав						Термо- обработка	Данные МРСА, % (ат.)			
	Номинальный			Измеренный				Фаза	Fe	Co	La
	Fe	Co	La	Fe	Co	La					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
2	10	62	28	9,1	64,8	26,1	600 °С, 180 ч	τ	17,8±0,2	70,7±0,2	11,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	5,8±0,9	72,5±0,5	21,8±0,4
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0,5±0,1	59,2±0,1	40,3±0,1
3	10	65	25	9,5	66,5	24,0	600 °С, 180 ч	τ	16,67±0,1	71,9±0,2	11,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0,3±0,1	59,2±0,2	40,5±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	6,0±0,4	71,2±0,2	22,8±0,2
4	10	60	30	10,5	60,2	29,4	600 °С, 180 ч	τ	21,2±0,2	67,4±0,2	11,4±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0,5±0,1	58,8±0,1	40,8±0,1
								(αFe,Co)	55,6±0,5	43,5±0,3	0,9±0,2
5	10	55	35	9,8	54,2	36,0	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	52,6±0,3	46,3±0,4	1,0±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,3±0,2	58,3±0,2	40,4±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,3±0,1	47,2±0,3	52,5±0,3
6	10	50	40	9,2	50,0	40,8	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	53,4±0,1	45,6±0,1	1,0±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,5±0,2	57,5±0,2	41,0±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,4±0,2	46,8±0,1	52,8±0,1
7	10	45	45	10,1	43,4	46,5	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	59,9±0,8	39,3±0,9	0,9±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,2±0,1	46,4±0,4	53,4±0,3
8	10	40	50	8,6	40,9	50,5	500 °С, 270 ч	La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,3±0,1	46,1±0,2	53,6±0,3
								La <sub>3</sub> Co	0,0±0,1	24,8±0,2	75,2±0,2
9	10	30	60	8,8	29,2	62,0	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	76,1±0,2	23,0±0,1	0,9±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,4±0,1	45,7±0,2	53,9±0,2
								La <sub>3</sub> Co	0,1±0,1	24,6±0,4	75,4±0,3
10	10	25	65	8,0	25,8	66,2	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	78,8	22,1	0,9
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,2±0,1	45,6±0,2	54,2±0,3
								La <sub>3</sub> Co	0,1±0,1	24,8±0,1	75,1±0,1
12	10	10	80	12,8	12,1	75,1	500 °С, 270 ч	(αFe,Co)	95,9±0,4	3,2±0,2	0,9±0,1
								(βLa)	0,0±0,0	0,0±0,0	100,0±0,0
								La <sub>3</sub> Co	0,0±0,1	24,2±0,2	75,8±0,2

Таблица 3.21 – Продолжение

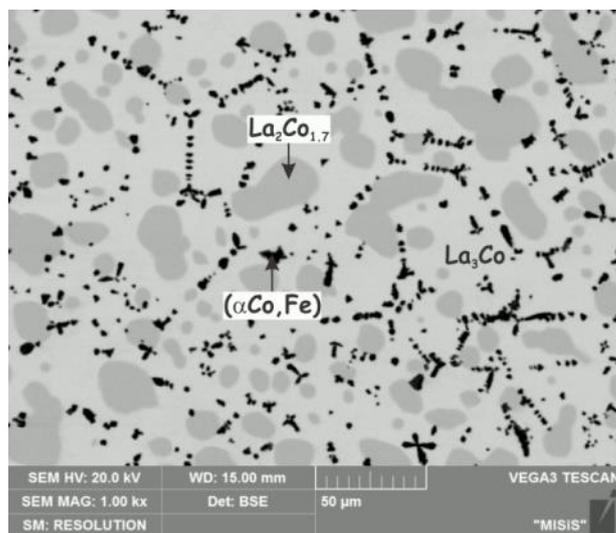
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
13	20	55	25	20,6	55,1	24,3	600 °С, 180 ч	( $\alpha$ Fe,Co)	56,3±0,2	43,2±0,2	0,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0,6±0,1	59,2±0,1	40,1±0,1
14	20	50	30	21,0	46,6	32,5	500 °С, 270 ч	( $\alpha$ Fe,Co)	53,6±0,2	45,5±0,1	0,9±0,2
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,6±0,1	58,2±0,1	40,2±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,3±0,1	46,8±0,3	52,9±0,2
15	5	60	35	5,0	62,0	33,0	600 °С, 180 ч	$\tau$	16,9	71,1	12,0
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	4,7±0,1	72,9±0,1	22,5±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	0,4±0,1	59,1±0,2	40,5±0,1
16	5	50	45	4,8	47,7	47,5	500 °С, 270 ч	( $\alpha$ Fe,Co)	53,7±0,9	45,4±0,8	0,9±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,3±0,1	57,6±0,1	41,1±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>1.7</sub>	0,1±0,1	46,4±0,2	53,5±0,1
19	33	50	17	33,7	49,6	16,7	500 °С, 270 ч	( $\alpha$ Fe,Co)	52,6±0,3	46,7±0,2	0,7±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>3</sub>	1,2±0,3	58,5±0,1	40,2±0,3
			30.1	52.5	17.4	600 °С, 180 ч	( $\alpha$ Fe,Co)	54,2±0,7	44,9±0,7	0,9±0,1	
							$\tau$	20,7±0,9	67,7±0,7	11,6±0,3	
22	5	75	20	5,1	74,1	20,8	600 °С, 180 ч	LaCo <sub>5</sub>	4,5±0,1	78,1±0,2	17,4±0,1
								LaCo <sub>13</sub>	8,4±0,1	83,8±0,1	7,8±0,1
								La <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	3,9±0,1	73,1±0,1	23,0±0,1

Существование трехфазной области ( $\alpha$ Fe,Co) + ( $\beta$ La) + La<sub>3</sub>Co, а также ее положение установлено по данным МСА и МРСА сплавов № 11 и № 12, отожженных при 500 °С в течение 270 часов. На микроструктуре образца № 11 (рис. 3.31 а) хорошо видны три фазы. Они были идентифицированы методом МРСА следующим образом: темно-серые зерна соответствуют фазе ( $\alpha$ Fe,Co), а серые и светло-серые зерна соответствуют фазам ( $\beta$ La) и La<sub>3</sub>Co, соответственно. Положение углов трехфазной области было установлено методом МРСА путем измерения твердых фаз (табл. 3.21).

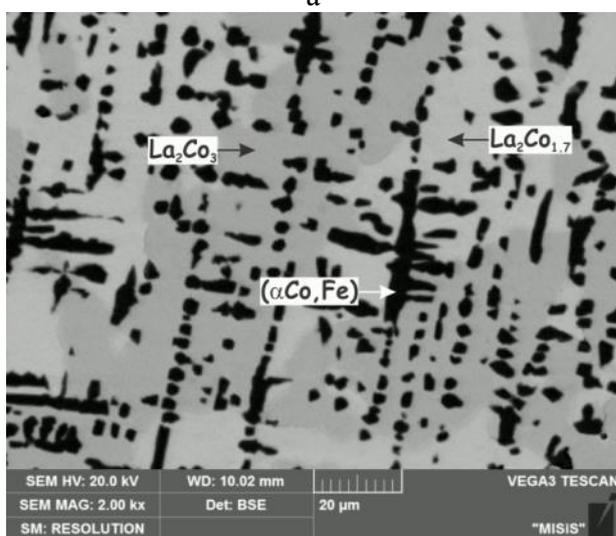
Согласно данным МСА и МРСА сплавы №№ 8-10, отожженные при 500 °С в течение 270 часов, расположены в трехфазной области ( $\alpha$ Fe,Co) + La<sub>3</sub>Co + La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub>. Причем в сплаве № 10 количество фазы La<sub>2</sub>Co<sub>1.7</sub> очень низкое. Это дает основание полагать, что состав этого сплава находится почти на коноде ( $\alpha$ Fe,Co) + LaCo<sub>3</sub>. Микроструктура сплава № 9, которая показана на рисунке 3.31 б и четко показывает наличие трех фаз: темную, серую и светло-серую, которые соответствуют фазам ( $\alpha$ Fe,Co),



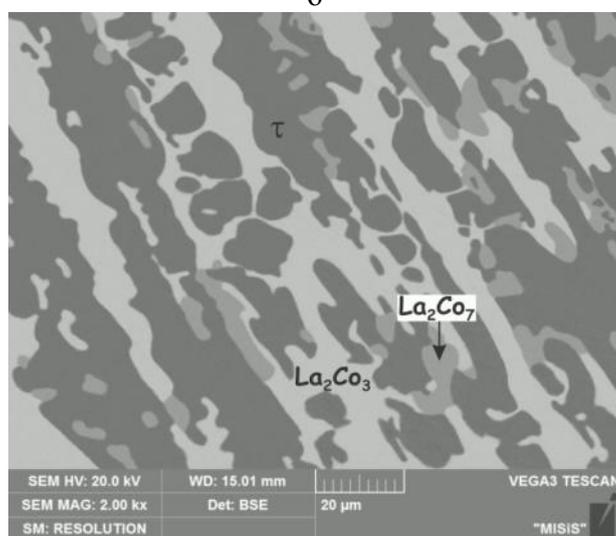
а



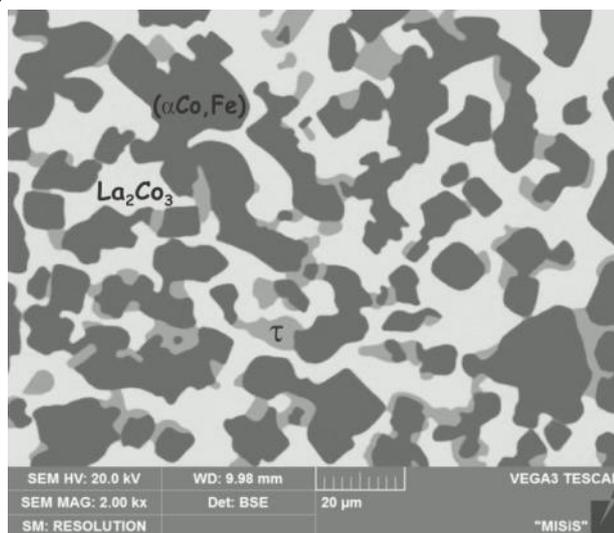
б



в



г



д

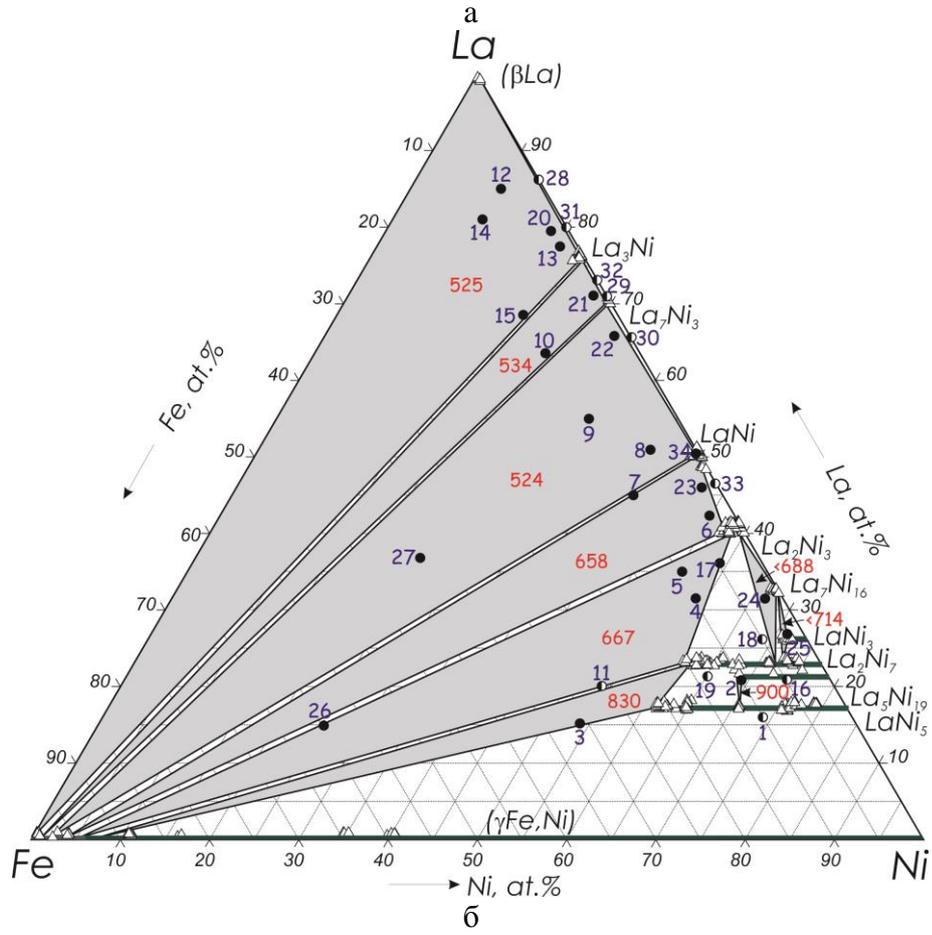
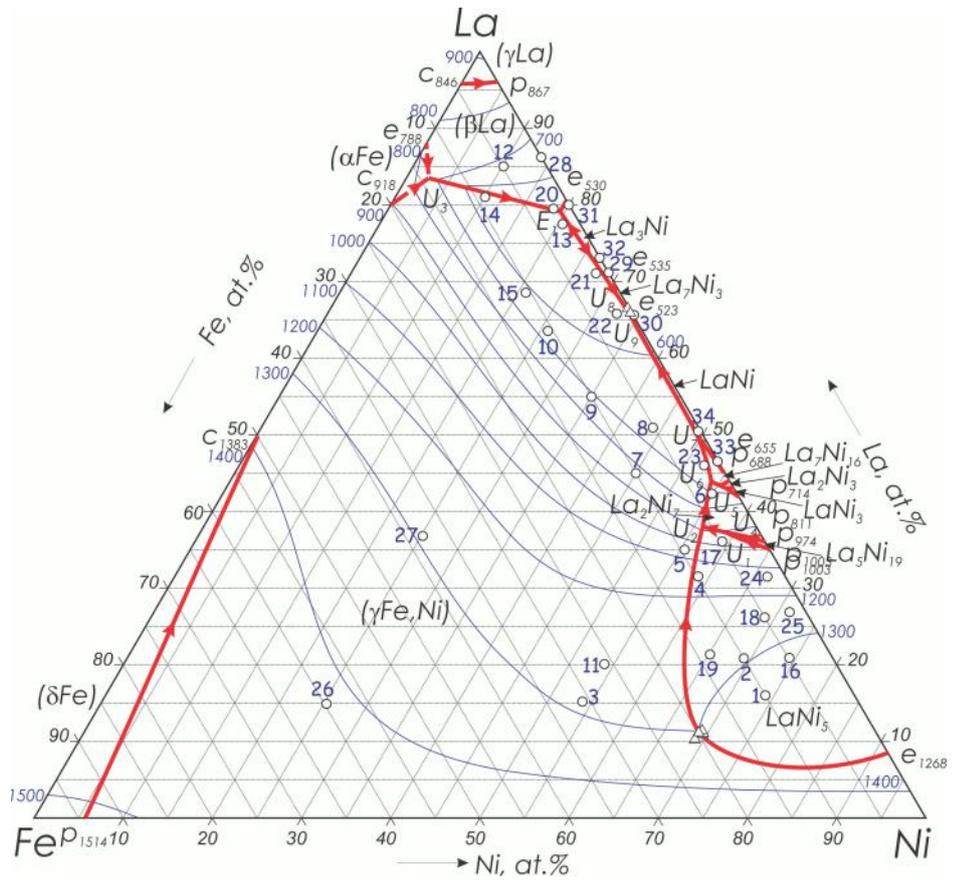
а – 10Fe-10Co-80La (№12), 500 °С, ×1000, (αCo,Fe) + (βLa) + Co<sub>3</sub>La;  
 б – 10Fe-30Co-60La (№9), 500 °С, ×1000, (αFe,Co) + La<sub>3</sub>Co + La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>;  
 в – 20Fe-50Co-30La (№14), 500 °С×2000, (αFe,Co) + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>1,7</sub>;  
 г – 10Fe-65Co-25La (№3), 600 °С, ×2000, La<sub>2</sub>Co<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> + τ;  
 д – 33Fe-50Co-17La (№19), 600 °С, ×2000, (αFe,Co) + La<sub>2</sub>Co<sub>3</sub> + τ  
 Рисунок 3.31 – Микроструктура отожженных сплавов системы La-Co-Fe

$\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$  и  $\text{LaCo}_3$ , соответственно. Состав этих фаз определен методом МРСА (таблица 3.21).

Микроструктуры отожженных при 500 °С в течение 270 часов сплавов №№ 5, 6, 14, 16, 19 практически идентичны. Все эти сплавы расположены в трехфазной области  $(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . На рисунке 3.31 в представлена микроструктура отожженного при 500 °С в течение 270 часов сплава № 14. Этот сплав находится в трехфазной области  $(\alpha\text{Fe,Co}) + \text{La}_2\text{Co}_3 + \text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ . Темно-серые зерна на основе данных МРСА идентифицированы как  $(\alpha\text{Fe,Co})$ -фаза. Серые и светло-серые зерна соответствуют фазам  $\text{La}_2\text{Co}_3$  и  $\text{La}_2\text{Co}_{1,7}$ .

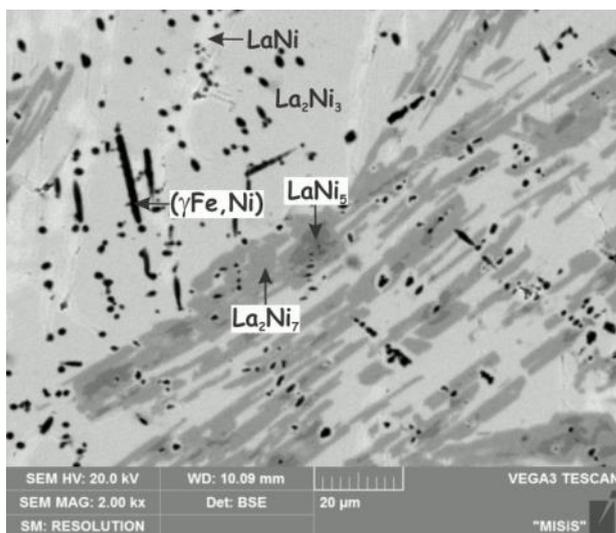
### 3.2.4 Система La-Fe-Ni

Как было отмечено в Разделе 1, фазовые равновесия в системе La-Ni-Fe исследованы в работах [129, 131, 132]. В работе [129] методами РФА и МСА изучены фазовые равновесия в системе при 400 °С во всей области концентраций и предложено изотермическое сечение при этой температуре (рис. 1.15). В работе [132] исследованы фазовые равновесия в системе Fe-Ni-16,7 ат.% La с помощью РФА и ДТА и построено политермическое сечение по изоконцентрате 16,7 ат.% La. Найдено новое тройное соединение  $\text{Fe}_2\text{Ni}_3\text{La}$ , которое, однако, не наблюдали в работах [129, 131]. В работе [131] с предложены частичные изотермические сечения системы при 400 °С (в богатой La области) и при 550 °С (в богатой Ni области) (рис. 1.15). Однако, в работах [129, 131] не было найдено соединение  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ , а соединение  $\text{La}_3\text{Ni}$ , которое наблюдали в работе [129], не было найдено в работе [131]. Соединение  $\text{LaNi}_2$  в работе [129] позже идентифицировано как  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$  [131]. Кроме того, информация о фазовых равновесиях в системе La-Ni-Fe при кристаллизации практически отсутствует. Поэтому, диаграмма состояния системы La-Fe-Ni изучена в данной работе при кристаллизации и при 500 °С во всей области концентраций на литых и отожженных при 500 °С в течение 170 часов сплавах 34 различных составов методами ДТА, МСА и МРСА. Проекция поверхностей ликвидус и солидус, а также диаграммы плавкости системы Fe-Ni-La, построенные по результатам данного исследования, показаны на рисунке 3.32. Микроструктуры некоторых литых образцов показаны на рисунке 3.33. Фазовый состав изученных сплавов и результаты МРСА представлены в таблицах 3.22 и 3.23, соответственно. Составы изученных образцов показаны на рис. 3.32. В таблице 3.23 средние значения ряда измерений для каждой фазы приведены со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рисунке 3.32 б показаны все измеренные значения.

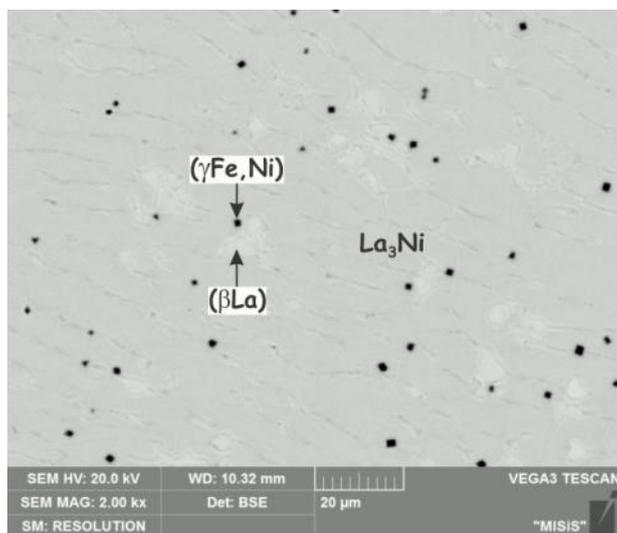


○ – состав сплавов, ◐ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА  
 Рисунок 3.32 – Проекция поверхностей ликвидус (а), солидус (б) и диаграммы плавкости (в) системы La-Ni-Fe по результатам данного исследования

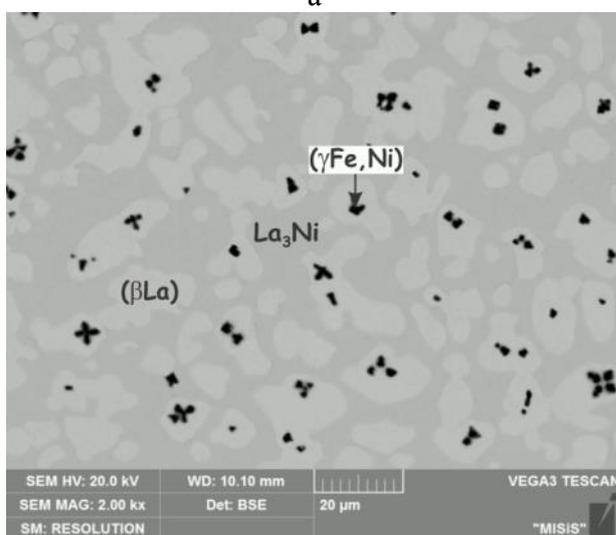




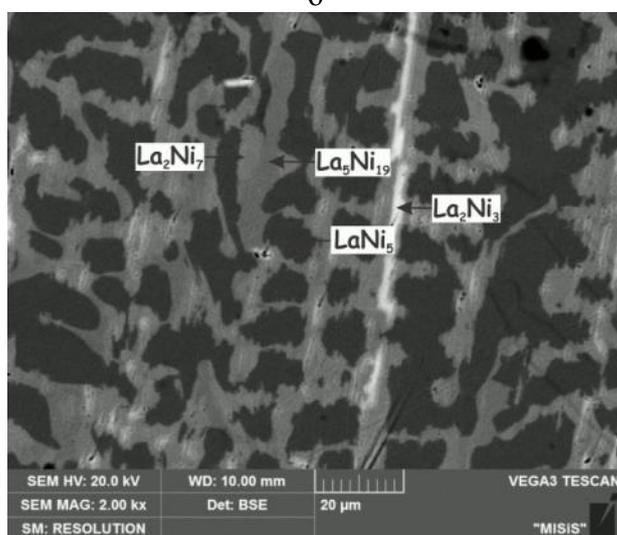
а



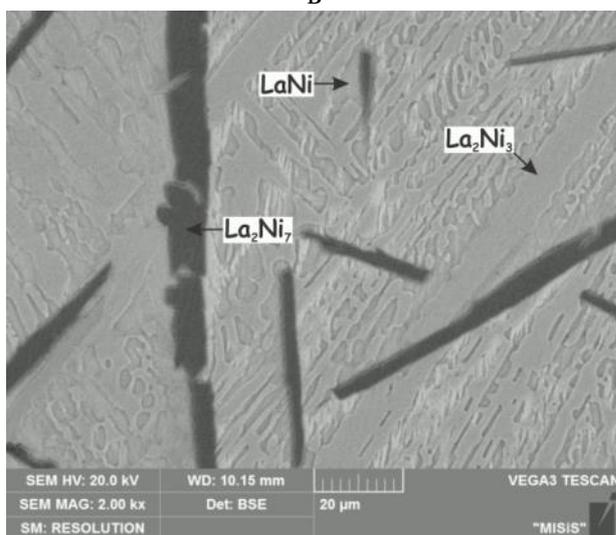
б



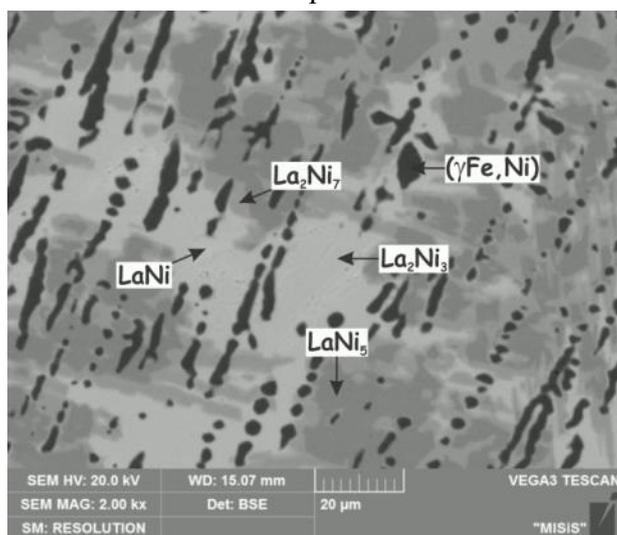
в



г

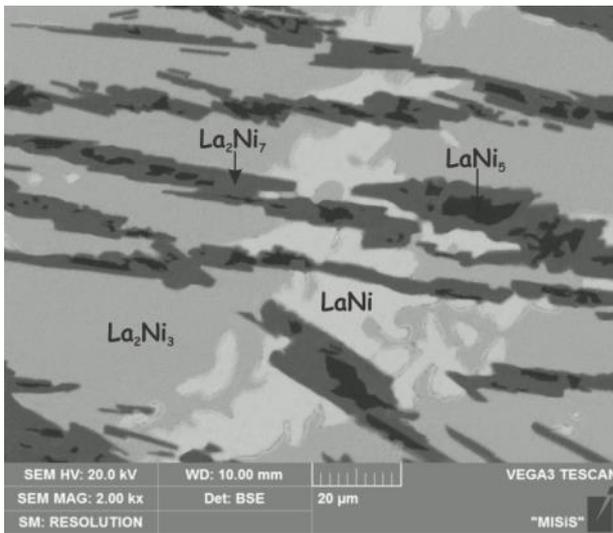


д

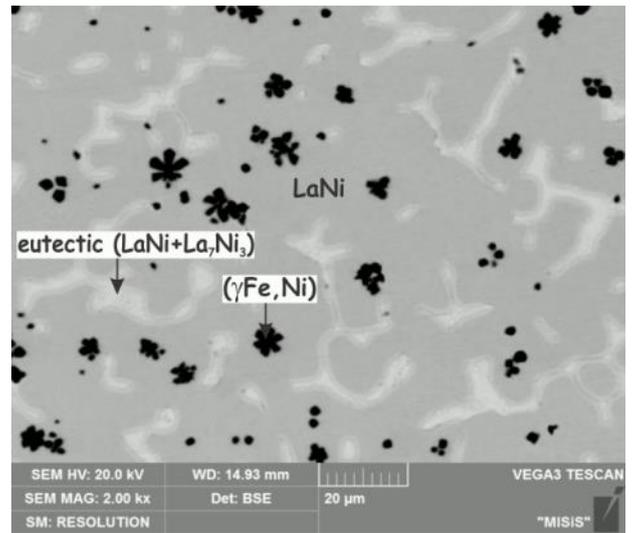


е

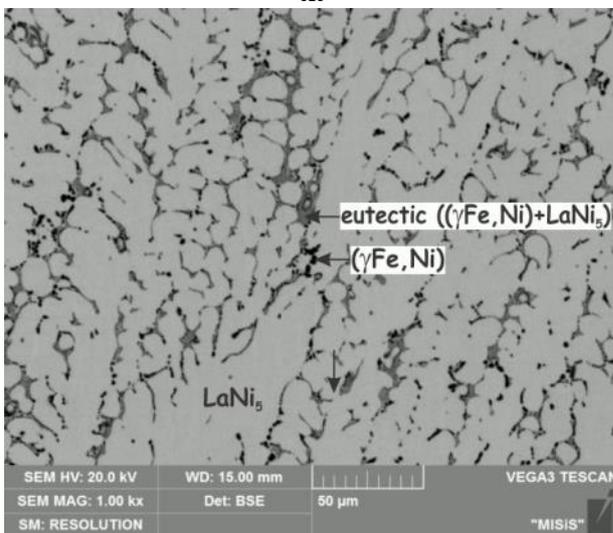
- а – 10Fe-55Ni-35La (№5), ×1000, (γFe,Ni) + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi;  
 б – 5Fe-20Ni-75La (№13), ×2000, (γFe,Ni) + La<sub>3</sub>Ni + (βLa);  
 в – 10Fe-10Ni-80La (№14), ×2000, (γFe,Ni) + (βLa) + La<sub>3</sub>Ni;  
 г – 10Fe-70Ni-20La (№2), ×2000, LaNi<sub>5</sub> + La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>;  
 д – 5Fe-55Ni-40La (№6), ×2000, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi + эвтектика (LaNi + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>);  
 е – 25Fe-55Ni-20La (№11), ×2000, (γFe,Ni) + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi;  
 Рисунок 3.33 – Микроструктура литых сплавов системы La-Ni-Fe



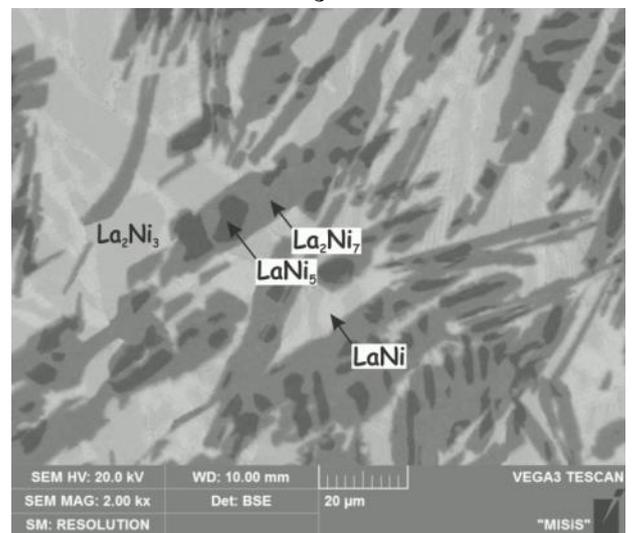
Ж



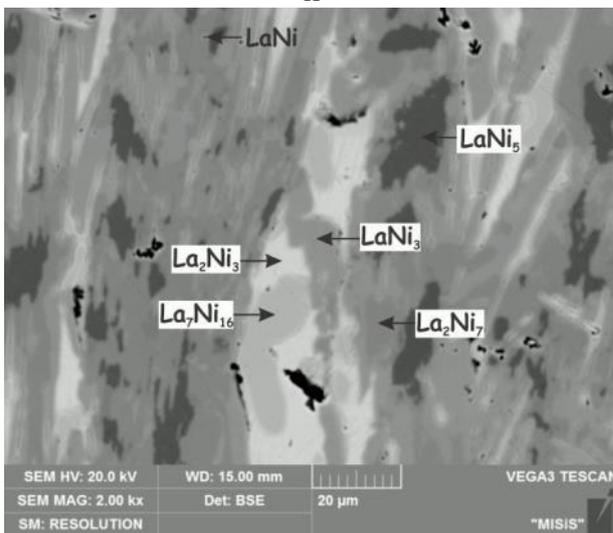
З



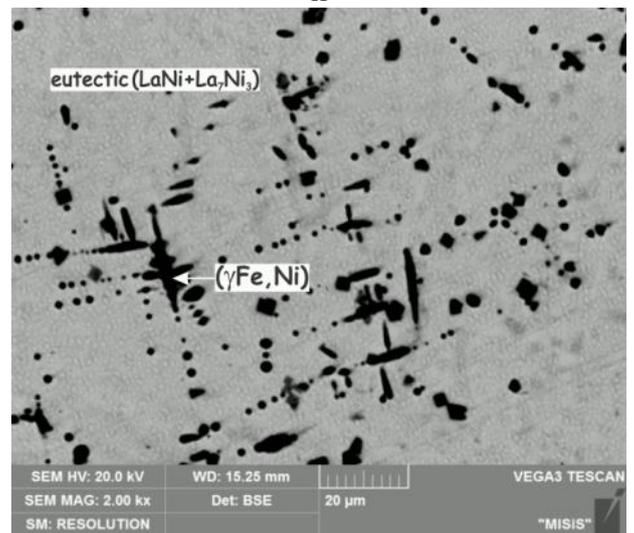
И



Й



К



Л

ж – 5Fe-60Ni-35La (№17) ×2000, LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi;  
 з – 5Fe-45Ni-50La (№ 8) ×2000, (γFe,Ni) + LaNi + La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>;  
 и – 10Fe-75Ni-15La (№ 1) ×1000, LaNi<sub>5</sub> +эвтектика ((γFe,Ni) + LaNi<sub>5</sub>);  
 й – 10Fe-60Ni-30La (№ 4) ×2000, LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> + LaNi;  
 к – 2Fe-73Ni-25La (№ 25) ×2000, LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + LaNi<sub>3</sub> + La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>;  
 л – 2Fe-33Ni-65La (№ 22) ×2000, (γFe,Ni) +эвтектика (LaNi + La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>)

Рисунок 3.33 – Продолжение

Таблица 3.22 – Фазовый состав изученных сплавов системы Ni-Fe-La и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, % (ат.)				Температура ликвидус, °С	Путь кристаллизации	Температура солидус, °С	Фазовый состав при температуре солидус
№	Fe	Ni	La				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	10	75	15	1320	$L \rightarrow \text{LaNi}_5^1 \rightarrow$ эвтектика $((\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}_5)$	1251	$\text{LaNi}_5 + (\gamma\text{Fe,Ni})$
2	10	70	20	1299	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3$	900	$\text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$
3	30	55	15	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3$	830	$\text{LaNi}_5 + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_7$
4	10	60	30	1169	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{LaNi}$	666	$\text{La}_2\text{Ni}_7 + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$
5	10	55	35	1092	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{LaNi}$	665	$\text{La}_2\text{Ni}_7 + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$
6	5	55	40	681	$L \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{LaNi} \rightarrow$ эвтектика $(\text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3)$	654	$\text{LaNi} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$
7	10	45	45	-	-	-	$\text{LaNi} + (\gamma\text{Fe,Ni})$
8	5	45	50	694	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{LaNi} \rightarrow \text{La}_7\text{Ni}_3$	524	$\text{LaNi} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_7\text{Ni}_3$
9	10	35	55	-	-	523	$\text{LaNi} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_7\text{Ni}_3$
10	10	30	60	-	-	-	$\text{La}_3\text{Ni} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_7\text{Ni}_3$
11	25	55	20	1228	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{LaNi}$	829	$\text{La}_2\text{Ni}_7 + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$
12	5	10	85	-	$L \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Ni}$	-	$\text{La}_3\text{Ni} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + (\beta\text{La})$
13	2	21	77	558	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{La}_3\text{Ni} \rightarrow (\beta\text{La})$	523	$\text{La}_3\text{Ni} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + (\beta\text{La})$
14	10	10	80	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow (\beta\text{La}) \rightarrow \text{La}_3\text{Ni}$	527	$\text{La}_3\text{Ni} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + (\beta\text{La})$
15	10	25	65	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{La}_3\text{Ni}$	-	$\text{La}_3\text{Ni} + (\gamma\text{Fe,Ni}) + (\beta\text{La})$
16	5	75	20	1337	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3$	949	$\text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19}$
17	5	60	35	-	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightarrow \text{LaNi}$	670	$\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$
18	5	70	25	-	$L \rightarrow \text{LaNi}_5 \rightarrow \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightarrow \text{La}_2\text{Ni}_3$	-	$\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$

Таблица 3.22 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
19	15	65	20	1273	$L \rightarrow \mathbf{LaNi_5} \rightarrow La_2Ni_7 \rightarrow La_2Ni_3$	846	$La_2Ni_7 + LaNi_5$
20	2	18	80	-	$L \rightarrow (\beta\mathbf{La}) \rightarrow La_3Ni$	528	$(\gamma\text{Fe,Ni}) + (\beta\text{La}) + La_3Ni$
21	2	28	70	-	$L \rightarrow (\gamma\mathbf{Fe,Ni}) \rightarrow La_7Ni_3$	-	$(\gamma\text{Fe,Ni}) + La_3Ni + La_7Ni_3$
22	2	33	65	-	$L \rightarrow (\gamma\mathbf{Fe,Ni}) \rightarrow \text{эвтектика } (LaNi + La_7Ni_3)$	-	$(\gamma\text{Fe,Ni}) + LaNi + La_7Ni_3$
23	2	53	45	-	$L \rightarrow (\gamma\mathbf{Fe,Ni}) \rightarrow La_2Ni_3 \rightarrow LaNi$	-	$(\gamma\text{Fe,Ni}) + La_2Ni_3 + LaNi$
24	2	68	30	-	$L \rightarrow \mathbf{LaNi_5} \rightarrow La_2Ni_7 \rightarrow LaNi_3 \rightarrow La_7Ni_{16} \rightarrow La_2Ni_3$	-	-
25	2	73	25	1280	$L \rightarrow \mathbf{LaNi_5} \rightarrow La_2Ni_7 \rightarrow LaNi_3 \rightarrow La_7Ni_{16} \rightarrow La_2Ni_3$	-	-
26	60	25	15	-	$L \rightarrow (\gamma\mathbf{Fe,Ni}) \rightarrow La_2Ni_3 \rightarrow LaNi$	-	-
27	40	25	35	-	$L \rightarrow (\gamma\mathbf{Fe,Ni}) \rightarrow LaNi \rightarrow La_7Ni_3 \rightarrow$ $\text{эвтектика } (La_7Ni_3 + LaNi)$	-	$(\gamma\text{Fe,Ni}) + LaNi + La_7Ni_3$
34	1	50	49	-	$L \rightarrow \mathbf{LaNi} \rightarrow La_2Ni_3$	-	-

<sup>1</sup> Жирным шрифтом показана первичная фаза

Таблица 3.23 – Состав фаз сплавов системы Ni-Fe-La по данным МРСА литых сплавов

№	Состав сплава, % (ат.)						Данные МРСА, % (ат.)			
	номинальный			измеренный			Фаза	Fe	Ni	La
	Fe	Ni	La	Fe	Ni	La				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
1	10	75	15	10,0	74,0	16,0	LaNi <sub>5</sub>	6,9±0,4	75,8±0,3	17,3±0,1
							эвтектика (γFe,Ni) + LaNi <sub>5</sub> )	20,8	68,78	10,39
								19,3	69,13	11,54
								19,9	68,84	11,3
								19,6	69,34	11,03
								19,4	69,49	11,13
20,9	68,76	10,32								
2	10	70	20	9,9	69,2	20,9	LaNi <sub>5</sub>	12,1±0,1	70,6±0,1	17,4±0,2
							La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	9,7	68,5	21,8
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	8,8±0,4	68,5±0,4	22,7±0,2
3	30	55	15	30,9	53,9	15,2	(γFe,Ni)	59,2±0,2	40,1±0,2	0,7±0,1
							LaNi <sub>5</sub>	19,7±0,8	63,0±0,9	17,3±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	14,0±0,3	63,1±0,3	22,9±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	2,7±0,3	57,1±0,3	40,2±0,1
4	10	60	30	9,8	58,7	31,5	LaNi <sub>5</sub>	20,9±0,3	61,3±0,3	17,8±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	13,9±0,9	62,7±0,9	23,4±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,1±0,2	57,7±0,2	41,1±0,2
							LaNi	0,1±0,2	49,8±0,3	50,1±0,4
5	10	55	35	9,5	55,5	35,0	(γFe,Ni)	82,8±0,8	16,4±0,3	0,8±0,7
							LaNi <sub>5</sub>	19,9±0,1	62,2±0,3	17,9±0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	13,5±0,2	63,3±0,1	23,1±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,2±0,2	58,2±0,3	40,6±0,3
							LaNi	0,4±0,3	49,9±0,7	49,7±0,6
6	5	55	40	2,7	54,9	42,4	La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	14,2±0,7	62,2±0,6	23,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,9±0,1	58,0±0,2	41,1±0,2
							LaNi	0,1±0,1	49,4±0,1	50,6±0,1
8	5	45	50	5,1	44,0	50,9	(γFe,Ni)	96,6	2,5	0,9
							LaNi	0,0±0,0	48,9±0,1	51,1±0,1
							La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	29,7±0,1	70,4±0,1

Таблица 3.23 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
11	25	55	20	26,0	53,9	20,2	( $\gamma$ Fe,Ni)	64,2 $\pm$ 0,2	34,9 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,1
							LaNi <sub>5</sub>	20,2 $\pm$ 0,7	62,3 $\pm$ 0,6	17,5 $\pm$ 0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	13,4 $\pm$ 0,5	63,3 $\pm$ 0,5	23,4 $\pm$ 0,3
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,9 $\pm$ 0,2	57,5 $\pm$ 0,2	40,6 $\pm$ 0,1
							LaNi	1,1 $\pm$ 0,2	48,7 $\pm$ 0,2	50,2 $\pm$ 0,2
12	5	10	85	4,7	10,2	85,2	( $\beta$ La)	0,1 $\pm$ 0,1	0,0 $\pm$ 0,0	99,9 $\pm$ 0,1
							La <sub>3</sub> Ni	0,0 $\pm$ 0,0	23,4 $\pm$ 0,1	76,6 $\pm$ 0,1
13	2	21	77	2	20,4	77,6	( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,8 $\pm$ 0,3	99,2 $\pm$ 0,3
							( $\gamma$ Fe,Ni)	98,9	0,2	0,9
							La <sub>3</sub> Ni	0,6 $\pm$ 0,3	23,2 $\pm$ 0,2	76,2 $\pm$ 0,2
14	10	10	80	8,9	10,0	81,1	( $\gamma$ Fe,Ni)	99,1 $\pm$ 0,1	0,0 $\pm$ 0,0	0,9 $\pm$ 0,1
							( $\beta$ La)	0,0 $\pm$ 0,0	0,0 $\pm$ 0,0	100,0 $\pm$ 0,0
							La <sub>3</sub> Ni	0,0 $\pm$ 0,0	23,4 $\pm$ 0,3	76,6 $\pm$ 0,3
15	10	25	65	10,7	20,8	68,5	( $\gamma$ Fe,Ni)	98,9 $\pm$ 0,6	0,2 $\pm$ 0,2	0,9 $\pm$ 0,3
							La <sub>3</sub> Ni	0,5 $\pm$ 0,1	23,2 $\pm$ 0,1	76,3 $\pm$ 0,3
16	5	75	20	4,8	74,0	21,2	LaNi <sub>5</sub>	6,5 $\pm$ 0,2	75,9 $\pm$ 0,1	17,7 $\pm$ 0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	3,7	72,4	23,9
							La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	0,7 $\pm$ 0,1	66,5 $\pm$ 0,1	32,8 $\pm$ 0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,1 $\pm$ 0,1	58,9 $\pm$ 0,2	41,0 $\pm$ 0,3
17	10	60	30	9,8	58,7	31,5	LaNi <sub>5</sub>	20,9 $\pm$ 0,3	61,3 $\pm$ 0,3	17,8 $\pm$ 0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	13,9 $\pm$ 0,9	62,7 $\pm$ 0,9	23,4 $\pm$ 0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,1 $\pm$ 0,2	57,7 $\pm$ 0,2	41,1 $\pm$ 0,2
							LaNi	0,1 $\pm$ 0,2	49,8 $\pm$ 0,3	50,1 $\pm$ 0,4
18	5	70	25	5,0	68,6	26,3	LaNi <sub>5</sub>	7,0 $\pm$ 0,1	75,4 $\pm$ 0,1	17,7 $\pm$ 0,1
							La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	0,0 $\pm$ 0,0	67,2 $\pm$ 0,2	32,8 $\pm$ 0,2
							La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	6,0	72,2	21,8
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,8 $\pm$ 0,2	71,0 $\pm$ 0,2	23,2 $\pm$ 0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,6 $\pm$ 0,4	58,9 $\pm$ 0,4	40,8 $\pm$ 0,3

Таблица 3.23 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
19	15	65	20	15,1	63,6	21,3	LaNi <sub>5</sub>	17,9±0,1	64,7±0,1	17,4±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	12,8±0,6	63,9±0,8	23,3±0,3
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,8±0,2	57,8±0,4	40,4±0,3
20	2	18	80	2,0	18,6	79,4	(βLa)	0,0±0,0	0,0±0,0	100,0±0,0
							La <sub>3</sub> Ni	0,5±0,3	23,3±0,3	76,2±0,4
21	2	28	70	1,5	27,4	71,1	(γFe,Ni)	98,8	0,6	0,6
							La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	0,3±0,4	28,5±0,4	71,2±0,4
22	2	33	65	1,7	32,5	65,8	(γFe,Ni)	99,0±0,3	0,2±0,3	0,8±0,1
							эвтектика (LaNi + La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )	0,1	32,7	67,2
								0,1	33,9	66,0
								0,1	33,2	66,7
23	2	53	45	1,9	52,1	46,0	(γFe,Ni)	97,3	2,3	0,4
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	1,1±0,3	57,6±0,4	41,3±0,1
							LaNi	0,0±0,0	49,1±0,1	50,9±0,1
24	2	68	30	2,0	66,5	31,5	LaNi <sub>5</sub>	5,4±0,2	76,8±0,3	17,8±0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	3,3±0,2	73,3±0,4	23,4±0,2
							LaNi <sub>3</sub>	2,3±0,2	71,3±0,3	26,4±0,2
							La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	0,1±0,2	67,3±0,3	32,6±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	58,7±0,1	41,3±0,1
25	2	73	25	1,9	71,3	26,8	LaNi <sub>5</sub>	3,2±0,1	78,9±0,2	17,9±0,1
							La <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	2,5	75,3	22,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	2,4±0,1	74,1±0,1	23,5±0,1
							LaNi <sub>3</sub>	1,8±0,1	72,0±0,2	26,2±0,1
							La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	0,1±0,1	67,2±0,1	32,7±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0	58,5	41,5
26	60	25	15	59,7	25,4	14,9	(γFe,Ni)	88,6±0,1	10,7±0,2	0,7±0,1
27	40	25	35	37,9	25,3	36,8	(γFe,Ni)	95,4±0,1	3,9±0,1	0,7±0,1
							LaNi	0,4±0,5	48,7±0,6	51,0±0,2
							La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	29,5±0,3	70,5±0,3
34	1	50	49	0,5	49,1	50,4	La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,9±0,2	57,5±0,2	41,6±0,2
							LaNi	0,0±0,0	48,8±0,2	51,2±0,2

### 3.2.4.2 Поверхность ликвидус

Проекция поверхности ликвидус системы Fe-Ni-La, построенная по результатам данного исследования, показана на рис. 3.32 *а*. Она характеризуется наличием 13 полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ( $\gamma$ Fe,Ni), ( $\delta$ Fe), ( $\beta$ La), ( $\gamma$ La), ( $\alpha$ Fe) и бинарных соединений  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  и  $\text{La}_3\text{Ni}$ , разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в девяти четырехфазных инвариантных равновесиях. Одно четырехфазное инвариантное равновесие является эвтектического типа, все остальные – переходного типа. Построение поверхности ликвидус предусматривает определение положения моновариантных кривых и инвариантных точек жидкости, которые были определены, главным образом, по результатам анализа микроструктуры литых образцов (рис. 3.33). Состав первичных фаз определяли методом МРСА, состав эвтектики также был установлен методом МРСА.

Фаза ( $\gamma$ Fe,Ni) определяет характер фазовых равновесий в системе, область ее первичной кристаллизации занимает наибольшую область поверхности ликвидус (рис. 3.32 *а*) и граничит с полями первичной кристаллизации всех фаз, кроме  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{LaNi}_3$  и  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ . Области первичной кристаллизации остальных фаз существенно меньше.

Анализ микроструктуры литых образцов показал, что сплавы №№ 3, 5, 7, 9-11, 13-15, 21-23, 26, 27 расположены в области первичной кристаллизации фазы ( $\gamma$ Fe,Ni). Типичные микроструктуры сплавов из этой области показаны на рис. 3.33 *а-в, е, з, л*. Черные зерна первичных кристаллов фазы ( $\gamma$ Fe,Ni) в этих сплавах хорошо видны. Это поле ограничено точками составов сплавов №№ 5, 13, 14, 21-23 (рис. 3.33 *а, б, л*), которые содержат лишь небольшое количество первичных кристаллов ( $\gamma$ Fe,Ni)-фазы. Микроструктура сплава №5 приведена на рис. 3.33 *а*. Путь кристаллизации в сплаве № 5 довольно сложный: после первичной кристаллизации ( $\gamma$ Fe,Ni) (черные зерна), образуются фазы  $\text{LaNi}_5$  (темно-серые зерна),  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  (серые зерна),  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  (светло-серые зерна) и  $\text{LaNi}$  (светлые зерна) по перитектическим реакциям (рис. 3.33 *а*).

Сплавы №№ 1, 2, 4, 16-19, 24, 25 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{LaNi}_5$  (рис. 3.33 *г, ж, и, к*). Положение эвтектической моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}_5$  ( $e_1U_2$ ) очевидно из наблюдения первичной ( $\gamma$ Fe,Ni)-фазы в образце №5 (рис. 3.33 *а*) в отличие от первичной фазы  $\text{LaNi}_5$  в образцах № 4 и №19, а также измерения состава этой эвтектики в сплаве №1. Микроструктура сплава № 1 (рис. 3.33 *и*) показывает, что первичной фазой в этом сплаве является  $\text{LaNi}_5$ , а затем кристаллизуется эвтектика ( $\gamma$ Fe,Ni) +  $\text{LaNi}_5$ , состав которой определен методом

МРСА как 20Fe-69Ni-11La (табл. 3.23). Следовательно, моновариантная кривая  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}_5$  ( $e_1U_2$ ), соответствующая совместной кристаллизации фаз  $(\gamma\text{Fe,Ni})$  и  $\text{LaNi}_5$ , проходит через этот состав.

В богатом лантаном углу и вдоль стороны La-Ni присутствуют поля первичной кристаллизации фаз на основе компонентов  $(\beta\text{La})$ ,  $(\gamma\text{La})$  и  $(\alpha\text{Fe})$  и фаз на основе лантанидов никеля  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_3$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{LaNi}$ ,  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  и  $\text{La}_3\text{Ni}$ . Все они довольно узкие. Поле  $(\beta\text{La})$  построено путем наблюдения первичной  $(\beta\text{La})$ -фазы в сплаве № 12 в отличие от первичной  $(\gamma\text{Fe,Ni})$ -фазы в сплаве № 14. Причем, в сплаве №14 количество первичной  $(\gamma\text{Fe,Ni})$ -фазы очень маленькое, следовательно, моновариантная кривая совместной кристаллизации фаз  $(\gamma\text{Fe,Ni})$  и  $(\beta\text{La})$  расположена очень близко к составу этого сплава. Поля  $(\gamma\text{La})$  и  $(\alpha\text{Fe})$ , а также  $(\delta\text{Fe})$  показаны ориентировочно.

Только сплав № 6 расположен в области первичной кристаллизации фазы на основе  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ . Микроструктура этого сплава показана на рисунке 3.33 д, из которой видно, что в этом сплаве после первичной кристаллизации фазы  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  (темно-серые зерна) образуются фазы  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  (серые зерна) и  $\text{LaNi}$  (светло-серые зерна).

В областях первичной кристаллизации фаз  $\text{LaNi}_3$  и  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$  сплавы не исследовали, но следует отметить, что поля первичной кристаллизации этих фаз очень маленькие и ограничены точкой состава сплава №6. Моновариантные кривые  $L + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{LaNi}_3$  ( $p_5U_4$ ),  $L + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_{16}$  ( $p_6U_4$ ) и  $L + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3$  ( $p_7U_5$ ) существенно не тянутся в тройную систему, поскольку в сплаве №6 первичной является фаза  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ , а фазы  $\text{LaNi}_3$  и  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$  в этом сплаве вовсе не наблюдали. Пересечение моновариантных кривых  $L + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{LaNi}_3$  ( $p_5U_4$ ) и  $L + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_{16}$  ( $p_6U_4$ ) дает состав жидкости  $U_4$ , который содержит не более 1 ат. % Fe. Пересечение моновариантных кривых  $L + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons \text{La}_7\text{Ni}_{16}$  ( $U_4U_5$ ) и  $L + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3$  ( $p_7U_5$ ) дает состав жидкости  $U_5$ , который не может содержать более 2 ат. % Fe.

Очень узкую область первичной кристаллизации также занимает область первичной кристаллизации фазы  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ . Несмотря на то, что сплавов в области первичной кристаллизации этой фазы не было, моновариантные кривые  $L + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons \text{La}_5\text{Ni}_{19}$  ( $p_2U_1$ ) и  $L + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7$  ( $p_4U_1$ ) также существенно не тянутся в тройную систему. Пересечение этих кривых дает состав жидкости  $U_1$ , который не может содержать более 5 ат. % Fe, поскольку в сплаве №17 фазу  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  не наблюдали. Следует отметить, что эту фазу наблюдали только в сплавах №№ 2, 16 и 18. На микроструктуре сплава № 18

видно, что первичной является фаза  $\text{LaNi}_5$  (темно-серые зерна), а затем образуются фазы  $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  (темно-серые зерна),  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  (серые зерна),  $\text{La}_7\text{Ni}_{16}$  (светло-серые зерна) и  $\text{La}_2\text{Ni}_3$  (светлые зерна) по перитектическим реакциям (рис. 3.33 к).

Наличие небольшого количества первичной ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы (черные зерна) в сплавах №8, 22 и 23 свидетельствует о том, что поле первичной кристаллизации фазы  $\text{LaNi}$  не танется в тройную систему дальше, чем до 2 ат.% Fe (рис. 3.33 л). После первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы (черные зерна) в сплаве №8, образуется фаза  $\text{LaNi}$  (серые зерна), а заканчивается кристаллизация образованием эвтектики ( $\text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ ).

Наличие очень маленького количества первичной ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы (черные зерна), с типичной кубической формой, в сплавах №13, 21 и 22 свидетельствует о том, что поля первичной кристаллизации фаз  $\text{La}_3\text{Ni}$  и  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  также не танутся в тройную систему дальше, чем до 2 ат.% Fe (рис. 3.33 б, л).

Изотермы поверхности ликвидус (рис. 3.32 а) построены на основе данных ДТА (таблица 3.23) и дополнительно уточнены путем построения вертикальных пересекающихся разрезов, так чтобы каждый сплав находился, по меньшей мере, в двух из них.

### 3.2.4.3 Поверхность солидус

Проекция поверхности солидус системы Fe-Ni-La (Рисунок 3.32 б) построена главным образом на основе данных МСА, МРСА и ДТА (таблицы 3.22, 3.23). Данные, полученные на литых образцах, а также отожженных при температуре 500 °С отнесены к температуре солидус. Фаза ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) играет доминирующую роль в формировании фазовых равновесий в тройной системе Fe-Ni-La. Поверхность солидус системы характеризуется сосуществованием ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы с практически всеми фазами ограничивающих двойных систем образуя трехфазные области ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{LaNi}_5 + \text{La}_2\text{Ni}_7$ , ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$ , ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$ , ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ , ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ , ( $\gamma\text{Fe,Ni} + \text{La}_3\text{Ni} + (\beta\text{La})$ ), ( $\gamma\text{Fe,Ni} + (\alpha\text{Fe}) + (\beta\text{La})$ ) и соответствующих двухфазных областей. Еще три трехфазные области без участия ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы присутствуют в системе Fe-Ni-La, а именно,  $\text{LaNi}_5 + \text{La}_5\text{Ni}_{19} + \text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_7\text{Ni}_{16} + \text{La}_2\text{Ni}_3$ , и  $\text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_3 + \text{La}_7\text{Ni}_{16}$ . Состав фаз также определен методом МРСА, а положение инвариантных точек жидкости установлено по пересечению моновариантных кривых, обоснование положения которых обсуждено выше.

Существование трехфазной области  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_3\text{Ni} + (\beta\text{La})$  установлено на основе данных МСА и МРСА сплавов №№ 12-15, 20 (таблицы 3.22, 3.23, рис. 3.33 б, в). Микроструктура отожженного при 500 °С сплава № 12, которая показана на рисунке 3.35 а, четко показывает наличие трех фаз: черную, серую и светло-серую, которые соответствуют фазам  $(\gamma\text{Fe,Ni})$ ,  $\text{La}_3\text{Ni}$  и  $(\beta\text{La})$ , соответственно. Кривые нагрева этих сплавов показывают, что температура соответствующей изотермической плоскости равна 525 °С (табл. 3.22). Эта трехфазная область  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_3\text{Ni} + (\beta\text{La})$  образуется вследствие протекания инвариантной четырехфазной реакции эвтектического типа  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_3\text{Ni} + (\beta\text{La})$  при 525 °С.

Наличие трехфазной области  $\text{La}_3\text{Ni} + \text{La}_7\text{Ni}_3 + (\gamma\text{Fe,Ni})$ , а также ее положение установлено на основе данных МСА и МРСА сплава № 21, отожженного при подсолидусной температуре. Согласно данным ДТА этого сплава температура соответствующей изотермической плоскости составляет 540 °С (табл. 3.22). Однако, характер этого равновесия не установлен.

Согласно данным МСА и МРСА, сплавы №№8, 9, 22, отожженные при подсолидусной (500 °С) температуре, расположены в трехфазной области  $(\gamma\text{Fe,Ni})$  (черные зерна) +  $\text{LaNi}$  (серые зерна) +  $\text{La}_7\text{Ni}_3$  (светло-серые зерна). Кривые нагрева этих сплавов показывают инвариантный эффект при 524 °С (таблица 3.22). Эта трехфазная область  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  образуется вследствие протекания инвариантного четырехфазного равновесия переходного типа  $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  при 524 °С, поскольку температура солидус трехфазной области  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  выше температуры эвтектики  $L \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  в бинарной системе  $\text{La-Ni}$  и, кроме того, в сплаве №22 наблюдали бинарную эвтектику  $\text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$ . Чтобы дополнительно подтвердить переходной тип реакции, мы проводили также сравнительный термический анализ со скоростью нагрева 5 К / мин на трехкомпонентном сплаве № 22 и бинарном эвтектическом сплаве  $65\text{La-35Ni}$  (№30). Было замечено, что бинарный сплав начал плавиться раньше, чем трехкомпонентный сплав №22. Данные ДТА также показали, что температуры солидус трехкомпонентного сплава № 22 и бинарного эвтектического сплава  $65\text{La-35Ni}$  (№30) составляют 524 °С и 523 °С, соответственно.

Существование трехфазных областей  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi} + \text{La}_2\text{Ni}_3$  и  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{LaNi}_5$ , а также их положение установлено на основе данных МСА и МРСА литых сплавов №№6, 7, 23 и № 3, соответственно (табл. 3.22, рис. 3.35 г). Согласно данным ДТА этих сплавов температура соответствующих изотермических плоскостей составляет 658 и

830 °C (табл. 3.23). Указанные трехфазные области образуются вследствие протекания четырехфазных инвариантных равновесий переходного типа  $L + La_2Ni_3 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + LaNi$  и  $L + LaNi_5 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + La_2Ni_7$  при 658 и 830 °C, соответственно.

Согласно данным МСА и МРСА сплавы №№ 4, 5, 17, 26 расположены в трехфазной области  $(\gamma Fe, Ni) + La_2Ni_7 + La_2Ni_3$ . Кривые нагрева этих сплавов показывают инвариантный эффект при 667 °C (таблица 3.22). Следовательно, данная трехфазная область образуется вследствие протекания инвариантного четырехфазного равновесия переходного типа  $L + La_2Ni_7 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + La_2Ni_3$  при 667 °C.

На поверхности солидус системы La-Ni-Fe присутствует очень узкая трехфазная область  $La_5Ni_{19} + LaNi_5 + La_2Ni_7$  с участием фазы  $La_5Ni_{19}$ . Эту фазу наблюдали в сплаве №2, а растворимость Fe в ней определена по данным МРСА этого сплава как 10 ат.%, при этом, в сплаве №19 фазу  $La_5Ni_{19}$  не наблюдали. Кривая нагрева сплава № 2 показывает, что температура соответствующей изотермической плоскости составляет 900 °C (таблица 3.22). Следовательно, трехфазная область  $La_5Ni_{19} + LaNi_5 + La_2Ni_7$  образуется также вследствие протекания четырехфазного инвариантного равновесия переходного типа  $L + La_5Ni_{19} \rightleftharpoons La_2Ni_7 + LaNi_5$  при 900 °C.

На поверхности солидус вблизи стороны Ni-La также образуются две очень узкие трехфазные области с участием фазы  $La_7Ni_{16}$ :  $La_2Ni_7 + La_7Ni_{16} + La_2Ni_3$ , и  $La_2Ni_7 + LaNi_3 + La_7Ni_{16}$ . Хотя составы приготовленных нами сплавов не попали в соответствующие трехфазные области, их положение установлено исходя из взаимного расположения областей гомогенности фаз и положения конод двухфазных сплавов по данным МРСА (табл. 3,22). Поскольку фазу  $La_7Ni_{16}$  наблюдали только в сплавах №№16, 18, 24, 25, а фазу  $LaNi_3$  наблюдали только в сплавах №24 и №25, следовательно, указанные трехфазные области расположены близко к стороне La-Ni.

#### 3.2.4.4 Инвариантные равновесия

Суперпозиция поверхностей ликвидус и солидус, которая представляет собой диаграмму плавкости, показана на рис. 3.32 в. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций трех эвтектического типа  $L_{E1} \rightleftharpoons (\beta La) + (\gamma Fe, Ni) + La_3Ni$ , и семи переходного типа  $L_{U1} + La_5Ni_{19} \rightleftharpoons LaNi_5 + La_2Ni_7$ ,  $L_{U2} + LaNi_5 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + La_2Ni_7$ ,  $L_{U3} + (\alpha Fe) \rightleftharpoons (\beta La) + (\gamma Fe, Ni)$ ,  $L_{U4} + LaNi_3 \rightleftharpoons La_2Ni_3 + La_7Ni_{16}$ ,  $L_{U5} + La_7Ni_{16} \rightleftharpoons La_2Ni_7 + La_2Ni_3$ ,  $L_{U6} + La_2Ni_7 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) +$

$\text{La}_2\text{Ni}_3$ ,  $\text{L}_{\text{U}7} + \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}$ ,  $\text{L}_{\text{U}8} + \text{La}_3\text{Ni} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$  и  $\text{L}_{\text{U}9+} + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$  протекающих при температурах 525, 830, 900, 520, <788, <714, <688, 677, 658, 534 и 524 °С, соответственно. Все инвариантные равновесия в системе суммированы в табл. 3.24. На рисунке 3.34 показана схема реакций системы La-Fe-Ni при кристаллизации.

Таблица 3.24 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Ni-La

Тип	Инвариантное равновесие	Температура, °С	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Ni	La
U <sub>1</sub>	$\text{L}_{\text{U}1} + \text{La}_5\text{Ni}_{19} \rightleftharpoons \text{LaNi}_5 + \text{La}_2\text{Ni}_7$	830	3	61	36
U <sub>2</sub>	$\text{L}_{\text{U}2} + \text{LaNi}_5 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_7$	900	9	54,5	36,5
U <sub>3</sub>	$\text{L}_{\text{U}3} + (\alpha\text{Fe}) \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + (\gamma\text{Fe,Ni})$	<788	11,5	5,5	83
U <sub>4</sub>	$\text{L}_{\text{U}4} + \text{LaNi}_3 \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_3 + \text{La}_7\text{Ni}_{16}$	<714	2	55,5	42,5
U <sub>5</sub>	$\text{L}_{\text{U}5} + \text{La}_7\text{Ni}_{16} \rightleftharpoons \text{La}_2\text{Ni}_7 + \text{La}_2\text{Ni}_3$	<688	4	53	43
U <sub>6</sub>	$\text{L}_{\text{U}6} + \text{La}_2\text{Ni}_7 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$	667	7	48,5	44,5
U <sub>7</sub>	$\text{L}_{\text{U}7} + \text{La}_2\text{Ni}_3 \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{LaNi}$	658	6,5	47,5	46
U <sub>8</sub>	$\text{L}_{\text{U}8} + \text{La}_3\text{Ni} \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_2\text{Ni}_3$	534	4	32	64
U <sub>9</sub>	$\text{L}_{\text{U}9+} + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{LaNi} + \text{La}_7\text{Ni}_3$	524	3	27,5	69,5
E <sub>1</sub>	$\text{L}_{\text{E}1} \rightleftharpoons (\beta\text{La}) + (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{La}_3\text{Ni}$	525	2	19	79

### 3.2.4.5 Изотермическое сечение при 500 °С

Для определения фазовых равновесий в системе Fe-La-Ni в твердом состоянии, а именно при температуре 500 °С, и построения соответствующего изотермического сечения методами МСА и МРСА изучены образцы, отожженные при 500 °С в течение 170 часов. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, и информации о

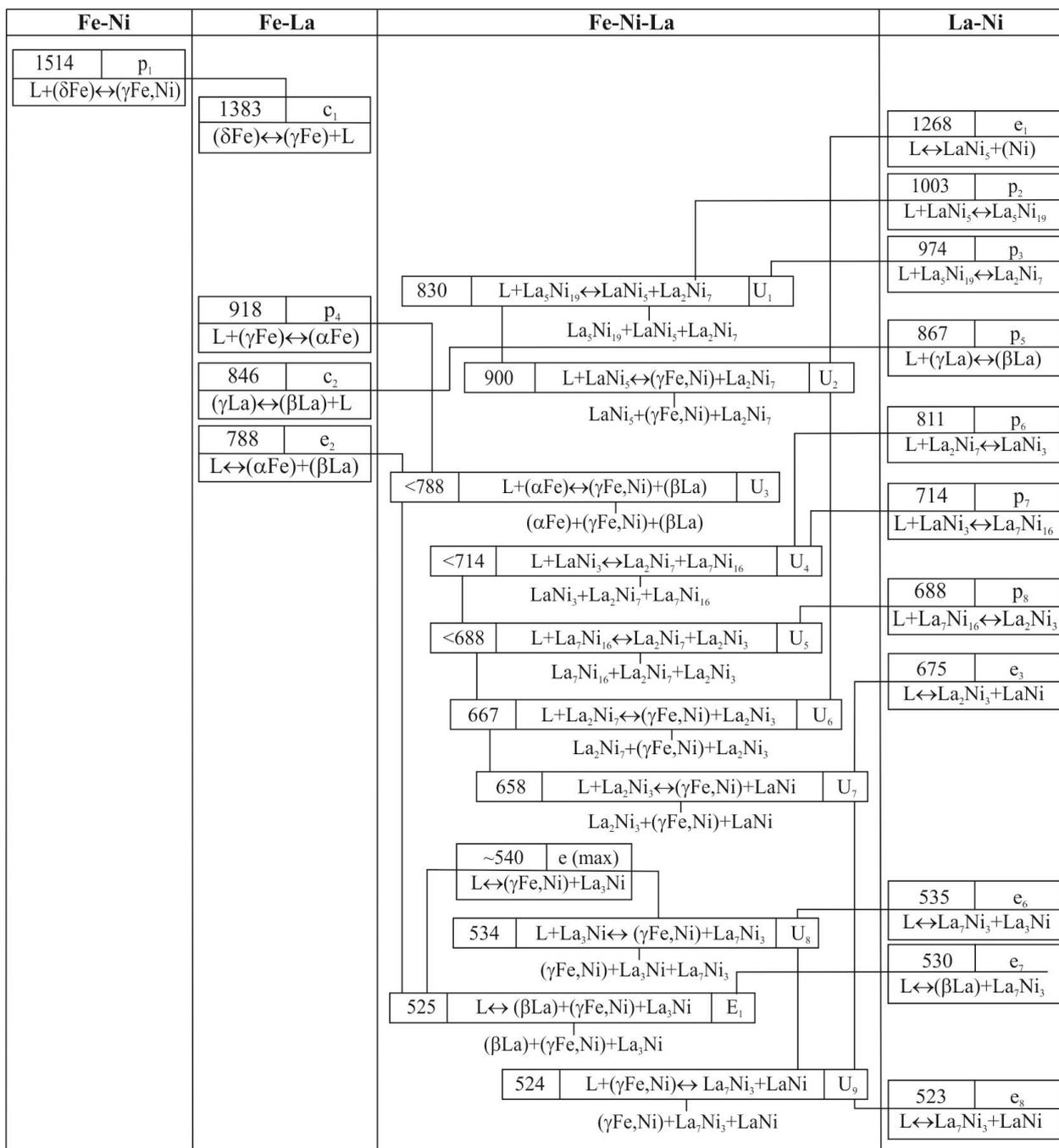


Рисунок 3.34 – Схема реакций в системе La-Ni-Fe при кристаллизации

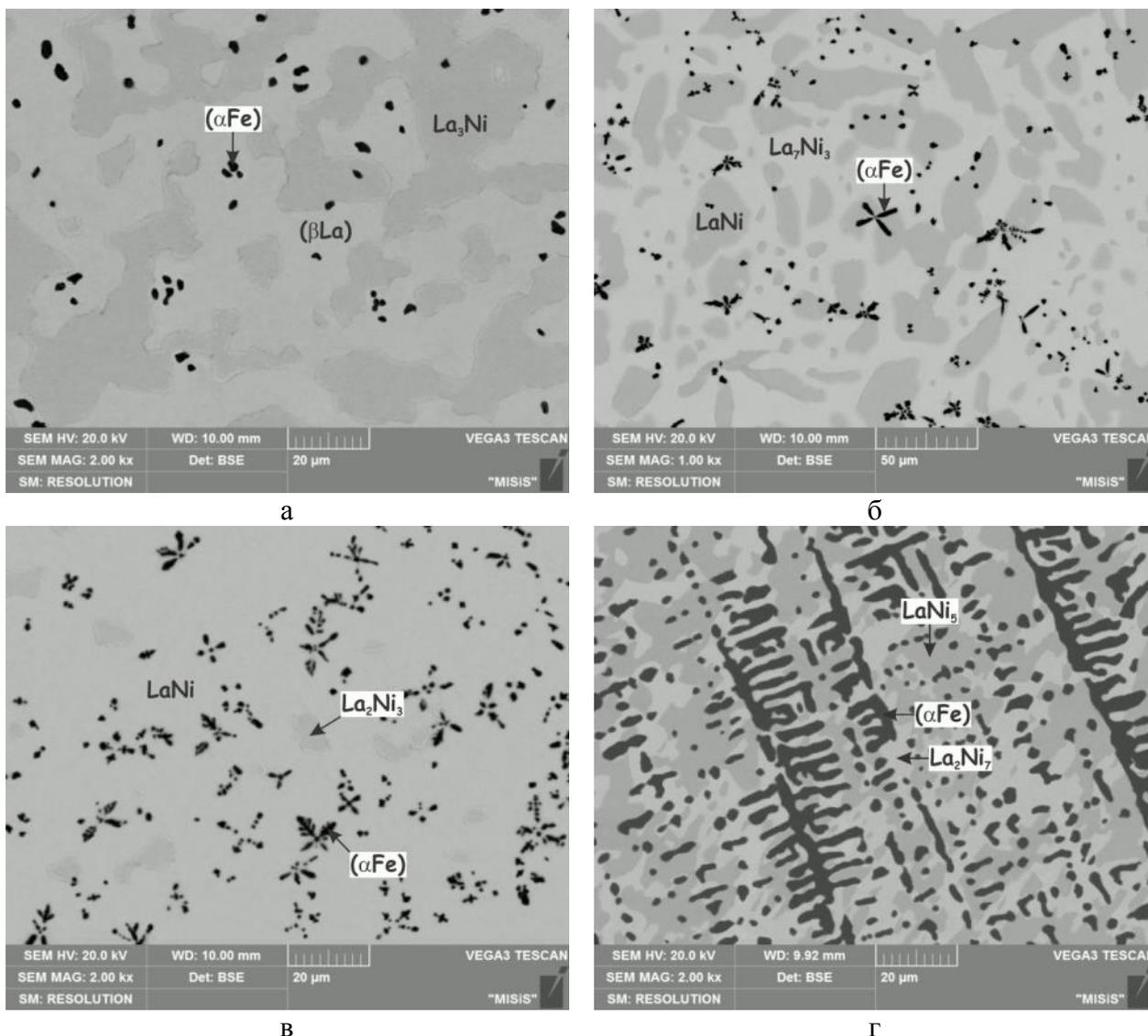
соответствующих бинарных системах построено изотермическое сечение системы Fe-Ni-La при температуре 500 °С во всей области концентраций, которое показано на рис. 3.36. Фазовый состав исследуемых сплавов и результаты МРСА приведены в табл. 3.25 соответственно. Микроструктуры некоторых отожженных образцов из разных фазовых областей представлены на рис. 3.35.

Фаза (αFe), которая расположена в Fe-углу системы Fe-La-Ni, определяет характер фазовых равновесий в системе при 500 °С и сосуществует с практически всеми фазами ограничивающих бинарных систем LaNi<sub>5</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub>, La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, LaNi, La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, La<sub>3</sub>Ni и

( $\beta$ La), образуя восемь трехфазных областей ( $\alpha$ Fe) + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ( $\alpha$ Fe) + La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ( $\alpha$ Fe) + La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, ( $\alpha$ Fe) + LaNi + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>, ( $\alpha$ Fe) + LaNi + La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, ( $\alpha$ Fe) + La<sub>3</sub>Ni + La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, ( $\alpha$ Fe) + La<sub>3</sub>Ni + ( $\beta$ La) и соответствующие двухфазные области. Еще две трехфазные области без участия фазы ( $\alpha$ Fe) образуются в системе La-Ni-Fe при 500 °С, а именно, La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + LaNi<sub>3</sub> + La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> и La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>. Только интерметаллические фазы LaNi<sub>3</sub> и La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> не находятся в равновесии с ( $\alpha$ Fe)-фазой.

Таблица 3.25 – Состав фаз сплавов системы Fe-Ni-La, отожженных при 500 °С в течение 170 часов, по данным МРСА

№	Сплав						Данные МРСА, % (ат.)			
	Номинальный			Измеренный			Фаза	Fe	Ni	La
	Fe	Ni	La	Fe	Ni	La				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
3	30	55	15	29,8	54,2	16,0	( $\alpha$ Fe)	69,8	24,7	5,5
							LaNi <sub>5</sub>	20,3±0,4	62,5±0,6	17,3±0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	14,9±0,7	62,4±0,7	22,7±0,2
4	10	60	30	9,7	60,2	30,1	( $\alpha$ Fe)	96,3	3,4	0,3
							La <sub>7</sub> Ni <sub>16</sub>	0,4±0,3	67,6±0,4	32,0±0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	13,8±0,8	62,8±0,8	23,4±0,3
7	10	45	45	10,0	44,3	45,7	( $\alpha$ Fe)	96,9±0,2	2,2±0,1	0,9±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	58,4±0,2	41,6±0,2
							LaNi	0,2±0,4	48,8±0,2	51,0±0,4
8	5	45	50	4,8	47,2	48,0	( $\alpha$ Fe)	97,1	2,1	0,8±0,1
							La <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	58,2±0,1	41,8±0,1
							LaNi	0,0±0,0	48,6±0,3	51,4±0,3
10	5	35	60	4,8	36	59,2	( $\alpha$ Fe)	97,1±0,6	1,0±0,2	0,9±0,4
							LaNi	0,0±0,0	48,7±0,3	51,3±0,3
							La <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	0,0±0,0	29,1±0,2	70,9±0,2
12	5	10	85	-	-	-	( $\beta$ La)	0,0±0,0	0,0±0,0	100,0±0,0
							La <sub>3</sub> Ni	0,0±0,1	24,0±0,3	76,0±0,3
							( $\alpha$ Fe)	99,1±0,3	0,0±0,0	0,9±0,3
18	5	70	25	5,1	69,6	25,3	LaNi <sub>5</sub>	7,9±0,6	74,2±0,7	17,9±0,2
							La <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	5,4±0,2	71,0±0,2	23,6±0,2

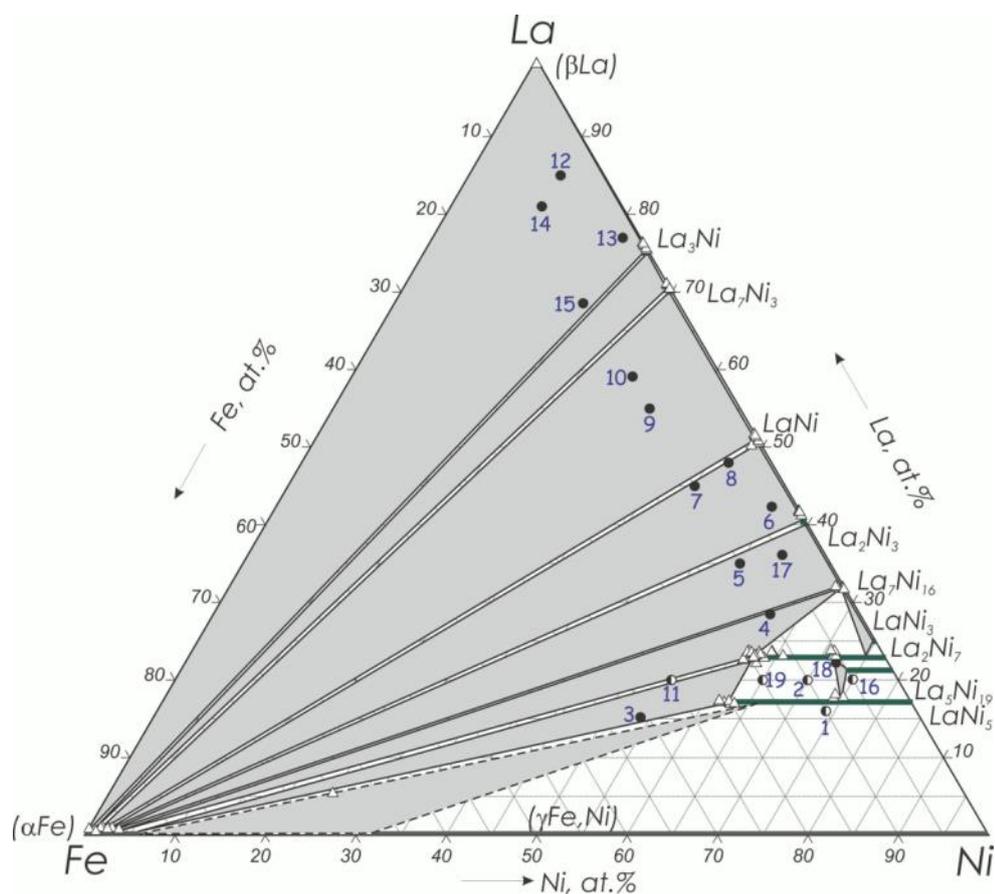


- а – 5Fe-10Ni-85La (№12), 2000 °С ×2000, (βLa)+ La<sub>3</sub>Ni+(αFe);  
 б – 5Fe-35Ni-60La (№10), 1000 °С ×1000, (αFe) + LaNi +La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>;  
 в– 10Fe-45Ni-45La (№ 7), 2000 °С ×2000, (αFe) + LaNi + La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub>;  
 г – 30Fe-55Ni-15La (№ 3), 2000 °С ×2000, (αFe) + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>

Рисунок 3.35 – Микроструктура отожженных при 500 °С сплавов системы La-Ni-Fe

Существование трехфазной области (αFe) + LaNi<sub>5</sub> + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, а также ее положение установлено по данным МСА и МРСА отожженного при 500 °С в течение 170 часов сплава № 3 (таблицы 3.25, рис. 3.35 г).

Микроструктура отожженного при 500 °С в течение 170 часов сплава № 4, которая показана на рисунке 3.35 г, свидетельствует о том, что этот сплав расположен в трехфазной области (αFe) (темно-серые зерна) + La<sub>7</sub>Ni<sub>16</sub> (серые зерна) + La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> (светло-серые зерна).

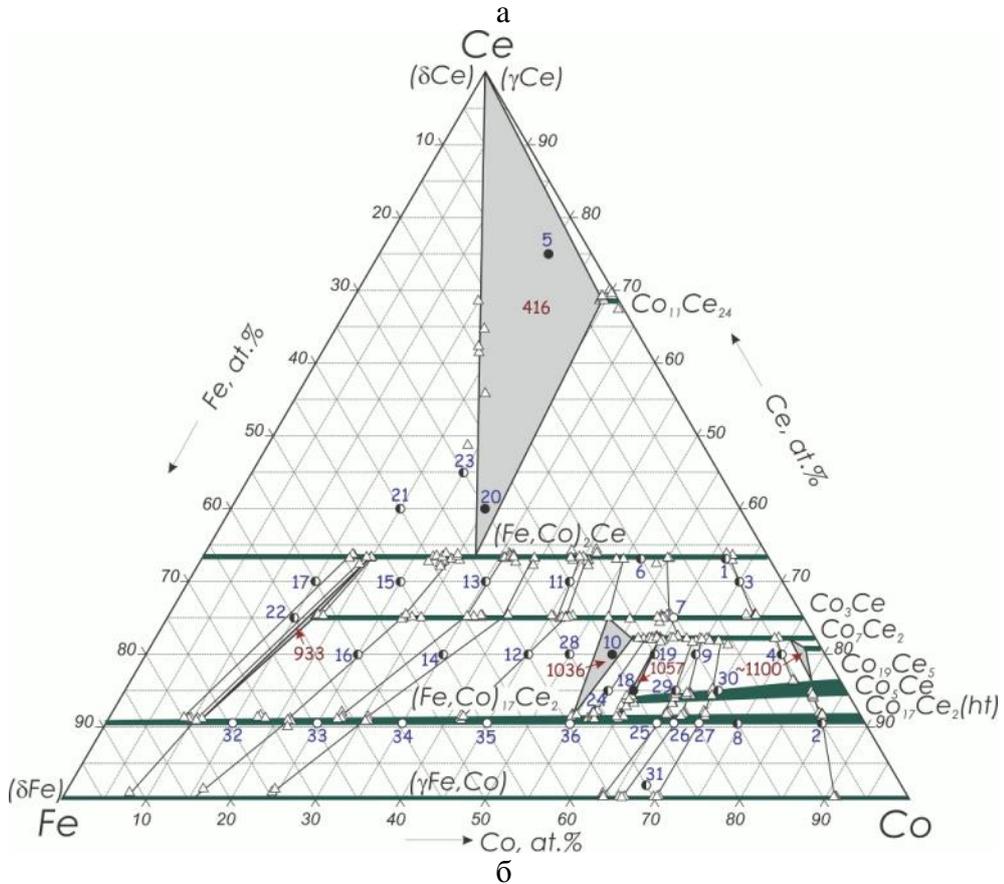
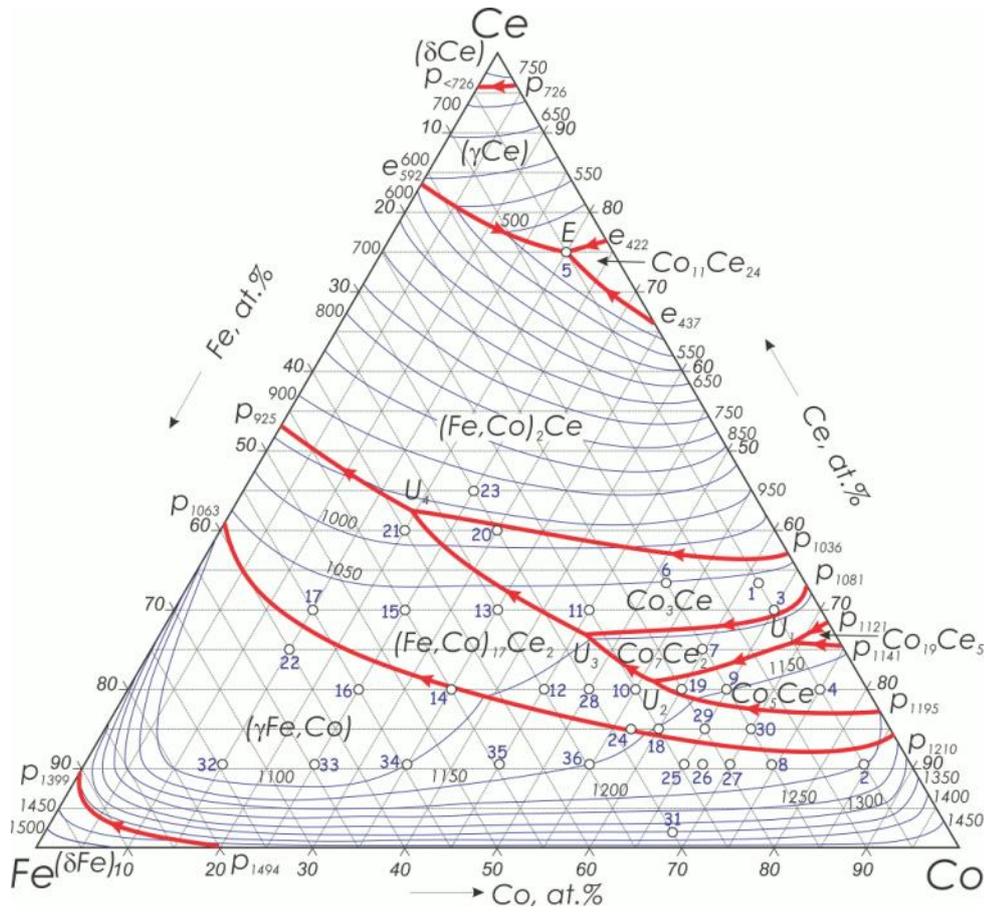


○ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

Рисунок 3.36 – Изотермическое сечение системы Fe-La-Ni при 500 °С

### 3.2.5 Система Ce-Fe-Co

Как было отмечено в Разделе 1, литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Ce-Co-Fe ограничиваются одной работой [136], в которой представлены лишь фрагменты проекции поверхности ликвидус и изотермического сечения при 450 °С (рис. 1.19) в области богатой церием, причем основанные на старых версиях ограничивающих бинарных систем. Поэтому, диаграмма состояния системы Fe-Co-Ce изучена в данной работе при кристаллизации и при температуре 900 °С во всей области концентраций на литых и отожженных при 1050 и 900 °С сплавах 46 различных составов методами ДТА, РФА, МСА и МРСА. Проекция поверхностей ликвидус и солидус, а также диаграммы плавкости системы Ce-Co-Fe, построенные по результатам данного исследования, показаны на рисунке 3.37. Микроструктуры некоторых литых образцов показаны на рисунке 3.38. Фазовый состав изученных сплавов и результаты МРСА представлены в таблицах 3.26 и 3.27, соответственно. Составы изученных образцов показаны на рис. 3.37. В таблице 3.27 средние значения ряда измерений для каждой фазы приведены со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рисунке 3.37 б показаны все измеренные значения.



○ – состав сплава (а), однофазный образец (б), ● – двухфазный образец,

● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

Рисунок 3.37 – Проекция поверхностей ликвидус (а), солидус (б) и диаграммы плавкости системы Ce-Co-Fe по результатам данного исследования

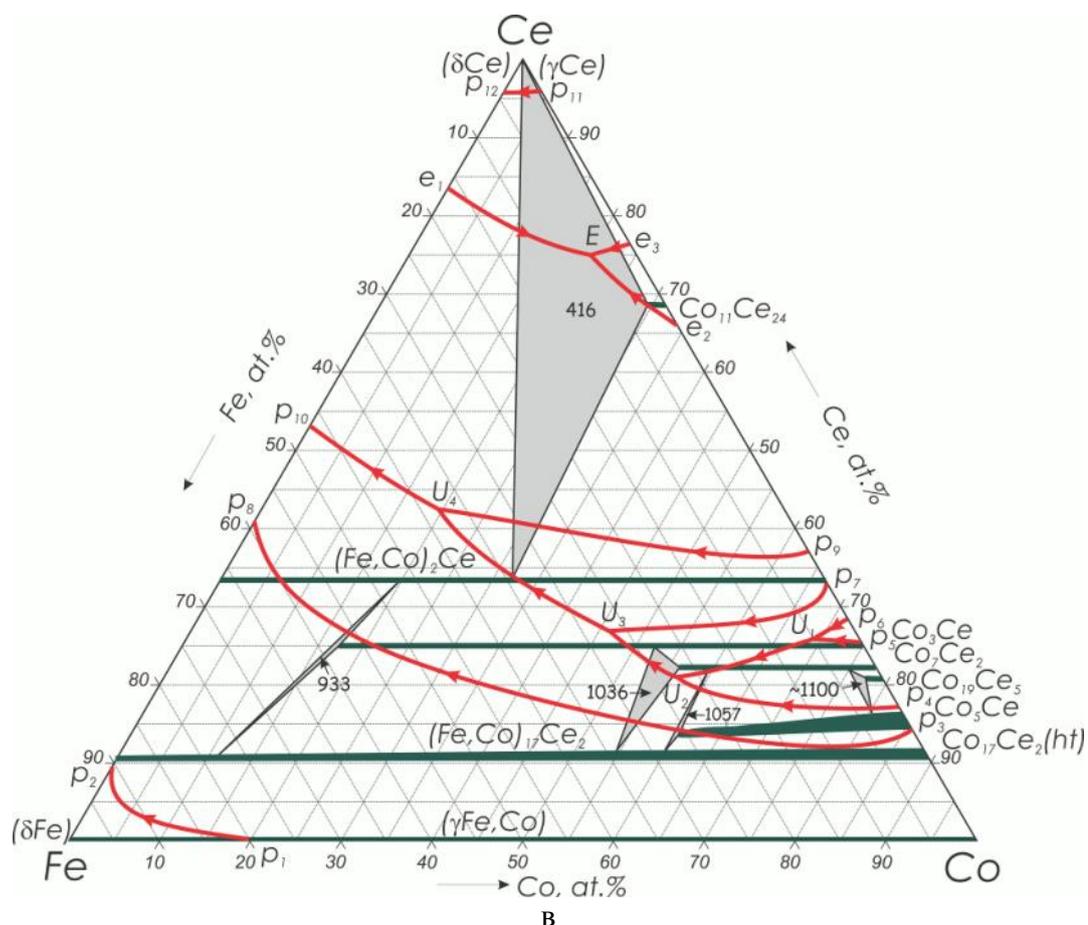
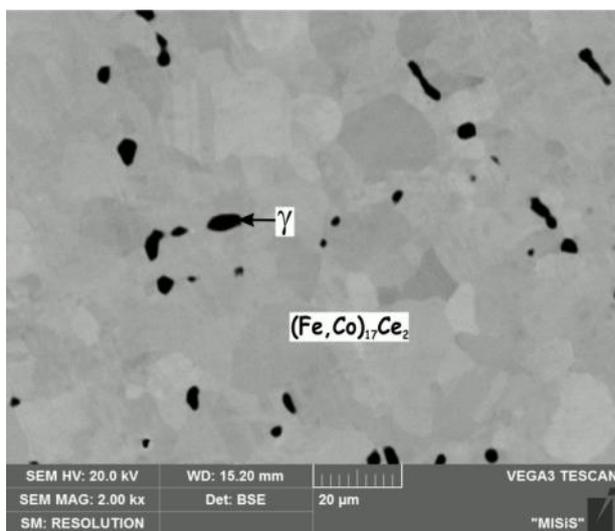


Рисунок 3.37 – Продолжение

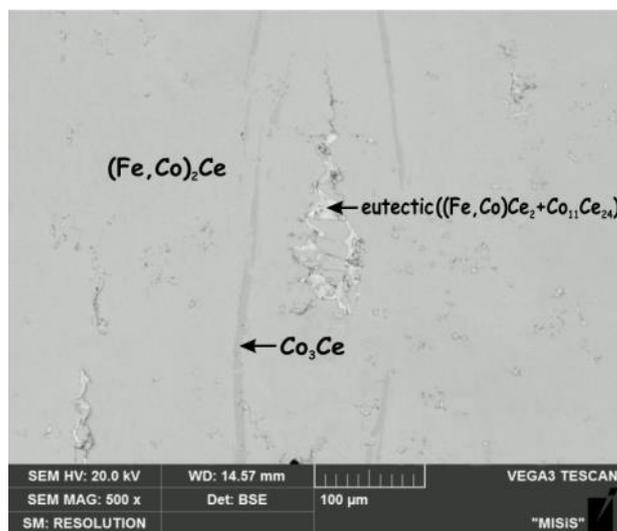
### 3.2.5.1 Твердые фазы ограничивающих двойных систем

Большинство фаз имеют области гомогенности глубоко уходящие в тройную систему, образуя широкие твердые растворы со значительными изменениями их параметров решетки. Расширение этих твердых растворов и конфигурации их областей гомогенности показаны в проекции поверхности солидус системы (рис. 3.37 б). Прежде чем обсуждать фазовые равновесия, рассмотрим области гомогенности фаз, что является одной из важнейших особенностей системы Ce-Co-Fe. Кристаллические структуры и параметры решетки фаз системы Ce-Co-Fe приведены в таблице 3.28. Параметры решетки некоторых интерметаллических фаз системы Ce-Fe-Co в зависимости от содержания Co показаны на рис. 3.39.

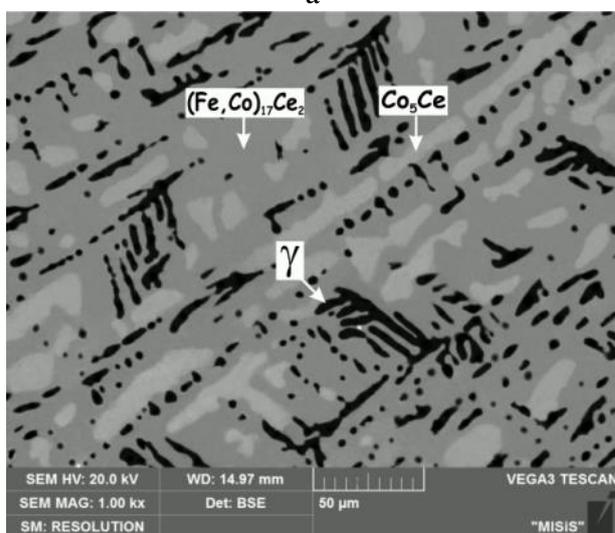
Изостехиометрические соединения  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  (структурный тип  $\text{Zn}_{17}\text{Th}_2$ ,  $hR57-R-3m$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17}$  (структура типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $hP38-P6_3/mmc$ ) не являются изоструктурными, но, тем не менее, образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  при температуре солидус. Следует отметить, что как гексагональная, так и ромбоэдрическая структуры получены из структуры типа  $\text{CaCu}_5$  ( $P6/mmm$ ) путем упорядоченного замещения каждого третьего атома Ce парой атомов ПМ.



а



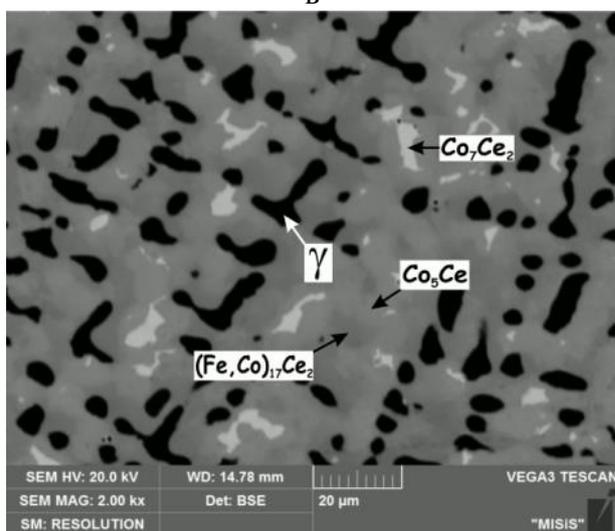
б



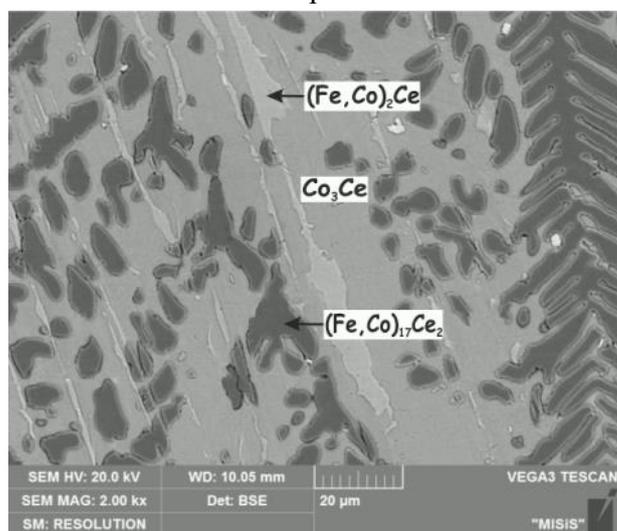
в



г



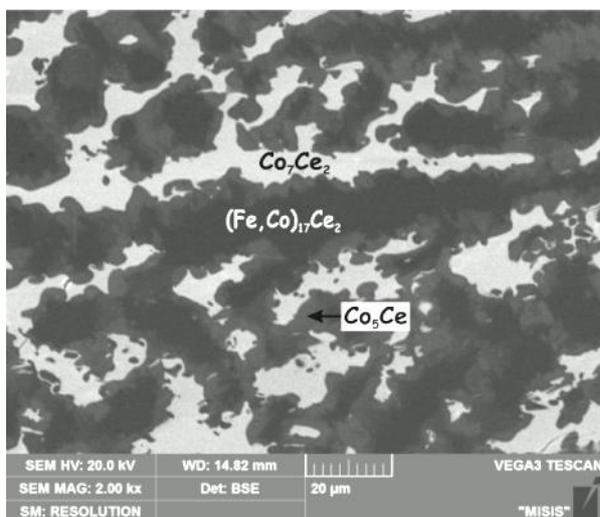
д



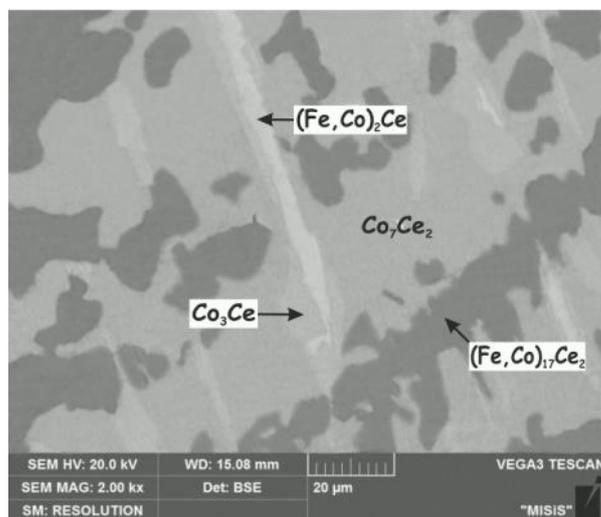
е

- а – 10.5Ce-65Co-24.5Fe (№25), отож. при 1050 °С / 90 ч, ×2000, (γCo,Fe) + Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub>;  
 б – 33.3Ce-61.7Co-5Fe (№1), литой, ×500, CeCo<sub>3</sub>+Ce(Co,Fe)<sub>2</sub>+эвтектика (Ce(CoFe)<sub>2</sub>+Ce<sub>24</sub>Co<sub>11</sub>);  
 в – 10.5Ce-84.5Co-5Fe (№2), литой, ×1000, (γCo,Fe) + Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> + CeCo<sub>5</sub>;  
 г – 20Ce-35Co-45Fe (№14), ×2000, (γCo,Fe) + Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub>+ CeCo<sub>3</sub> + Ce(Co,Fe)<sub>2</sub>;  
 д – 10.5Ce-67Co-22.5Fe (№26), литой, ×2000, (γCo,Fe) + Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> + CeCo<sub>5</sub> + Ce<sub>2</sub>Co<sub>7</sub>;  
 е – 20Ce-45Co-35Fe (№12), литой, ×2000, Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> + CeCo<sub>3</sub> + Ce(Co,Fe)<sub>2</sub>;

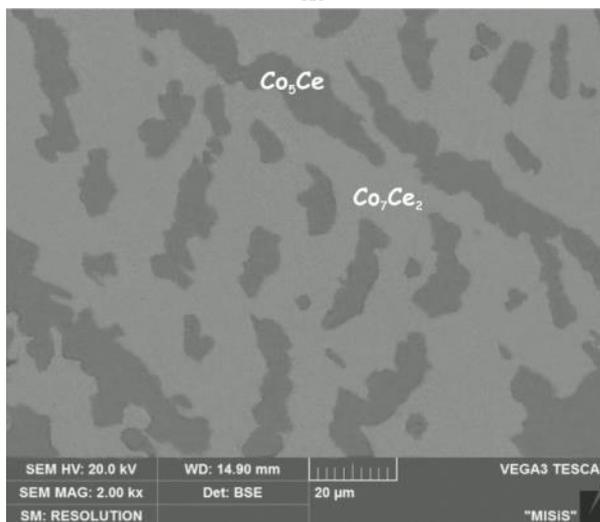
Рисунок 3.38 – Микроструктура сплавов системы Ce-Co-Fe



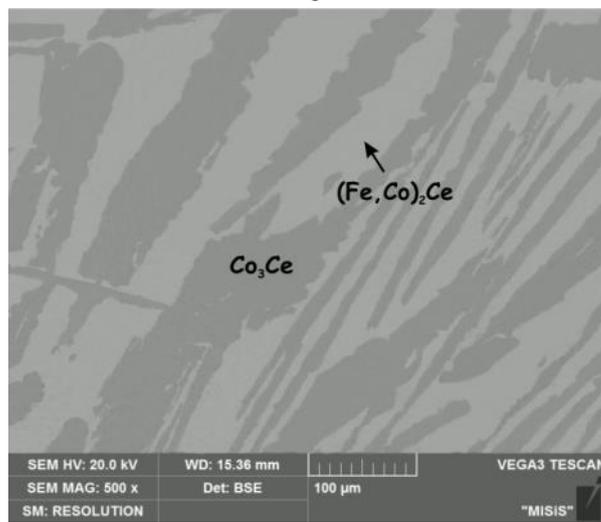
Ж



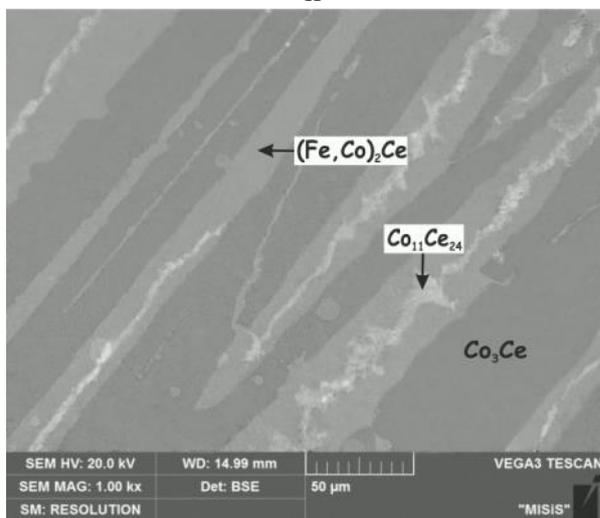
З



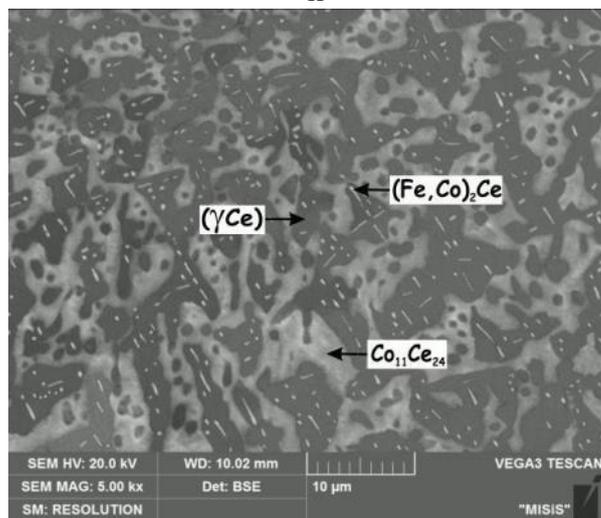
И



Й



К



Л

- ж – 15Ce-60Co-25Fe (№18), литой, ×2000,  $Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_5 + Ce_2Co_7$ ;  
 з – 20Ce-55Co-25Fe (№10), литой, ×2000,  $Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce_2Co_7 + CeCo_3 + Ce(Co,Fe)_2$ ;  
 и – 20Ce-65Co-15Fe (№9), литой, ×2000,  $CeCo_5 + Ce_2Co_7$ ;  
 й – 30Ce-65Co-5Fe (№3), литой, ×500,  $CeCo_3 + Ce(Co,Fe)_2$ ;  
 к – 30Ce-45Co-25Fe (№11), литой, ×1000,  $CeCo_3 + Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$ ;  
 л – 75Ce-20Co-5Fe (№5), литой, ×5000, эвтектика  $((\gamma Ce) + Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11})$

Рисунок 3.38 – Продолжение

Таблица 3.26 – Фазовый состав изученных сплавов системы Ce-Co-Fe и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав (ат. %)				Температура ликвидус, °С	Путь кристаллизации	Температура солидус, °С	Фазовый состав при температуре солидус
№	Ce	Co	Fe				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	33.3	61.7	5	1060	$L \rightarrow \text{CeCo}_3^1 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$	1002	$\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{CeCo}_3$
2	10.5	84.5	5	1205	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_5$	1179	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + (\gamma\text{Co,Fe})$
3	30	65	5	1090	$L \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	1001	$\text{CeCo}_3 + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$
4	20	75	5	1178	$L \rightarrow \text{CeCo}_5 \rightarrow \text{Ce}_2\text{Co}_7$	1085	$\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$
5	75	20	5	448	$L \rightarrow$ эвтектика $((\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11})$	416	$(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$
6	33.3	51.7	15	1040	$L \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$	977	$\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{CeCo}_3$
7	25	60	15	1106	$L \rightarrow \text{Ce}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	1062	$\text{CeCo}_3$
8	10.5	74.5	15	1185	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_5$	1145	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + (\gamma\text{Co,Fe})$
9	20	65	15	1145	$L \rightarrow \text{CeCo}_5 \rightarrow \text{Ce}_2\text{Co}_7$	1070	$\text{Co}_5\text{Ce} + \text{Ce}_2\text{Co}_7$
10	20	55	25	1143	$L \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Co}_7 \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	1036	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}_2\text{Co}_7 + \text{CeCo}_3$
11	30	45	25	1063	$L \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$	965	$\text{CeCo}_3 + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$
12	20	45	35	1122	$L \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	1008	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$
13	30	35	35	1084	$L \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11})$	955	$\text{CeCo}_3 + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$
14	20	35	45	1096	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	979	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$
15	30	25	45	1069	$L \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}) \rightarrow$ эвтектика $((\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11})$	948	$\text{CeCo}_3 + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$
16	20	25	55	1076	$L \rightarrow (\gamma\text{Co,Fe}) \rightarrow \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightarrow \text{CeCo}_3 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$	952	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$
17	30	15	55	1060	$L \rightarrow (\text{Fe,Co})_{17}\text{Ce}_2 \rightarrow \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 \rightarrow$ эвтектика $(\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11})$	933	$\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$

Таблица 3.26 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
18	15	60	25	1161	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow CeCo_5 \rightarrow Ce_2Co_7$	1057	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_5 + Ce_2Co_7$
19	20	60	20	1140	$L \rightarrow \mathbf{Co_5Ce} \rightarrow Ce_2Co_7 \rightarrow CeCo_3$	1048	$CeCo_5 + Ce_2Co_7$
20	40	30	30	-	$L \rightarrow \mathbf{Co_3Ce} \rightarrow Ce(Co,Fe)_2 \rightarrow Ce_{24}Co_{11}$	416	$Ce(Co,Fe)_2 + (\gamma Ce) + Ce_{24}Co_{11}$
21	40	20	40	-	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow CeCo_3 \rightarrow Ce(Co,Fe)_2 \rightarrow$ эвтектика $((\gamma Ce) + Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11})$	-	$(Fe,Co)_2Ce + (\gamma Ce)$
22	25	15	60	1059	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow Ce(Co,Fe)_2 \rightarrow$ эвтектика $(Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11})$	933	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce(Co,Fe)_2$
23	45	25	40	949	$L \rightarrow (\mathbf{Fe,Co})_2Ce \rightarrow Ce_{24}Co_{11}$	-	$Ce(Co,Fe)_2 + (\gamma Ce)$
24	15	57	28	1151	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow Ce_2Co_7$	1027	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce_2Co_7$
25	10.5	65	24.5	1169	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow Co_5Ce \rightarrow Ce_2Co_7$	1142	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
26	10.5	67	22.5	1175	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow Co_5Ce \rightarrow Ce_2Co_7$	1149	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
27	10.5	70	19.5	1179	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow Co_5Ce \rightarrow Ce_2Co_7$	1151	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
28	20	50	30	1133	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow CeCo_3 \rightarrow Ce(Co,Fe)_2$	1019	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_3$
29	15	65	20	1171	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow CeCo_5 \rightarrow Ce_2Co_7$	1096	$CeCo_5 + Ce_2Co_7$
30	15	70	15	1180	$L \rightarrow \mathbf{Ce_2(Co,Fe)_{17}} \rightarrow CeCo_5 \rightarrow Ce_2Co_7$	1132	$CeCo_5 + Ce_2Co_7$
31	2	68	30	1480	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17}$	1470	$((\gamma Co,Fe) + Ce_2(Co,Fe)_{17})$
32	10.5	15	74.5	1065	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow CeCo_3$	1049	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
33	10.5	25	64.5	1081	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow CeCo_3$	1066	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
34	10.5	35	54.5	1104	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow CeCo_3$	1086	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
35	10.5	45	44.5	1128	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow CeCo_3$	1107	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$
36	10.5	55	34.5	1148	$L \rightarrow (\gamma \mathbf{Co,Fe}) \rightarrow Ce_2(Co,Fe)_{17} \rightarrow CeCo_3$	1124	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + (\gamma Co,Fe)$

<sup>1</sup> Жирным шрифтом показана первичная фаза.

Таблица 3.27 – Состав фаз системы по данным МРСА литых сплавов

№	Сплав, ат.%			Данные МРСА, ат.%			
	Ce	Co	Fe	Фаза	Ce	Co	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8
1	33.3	61.7	5	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.8±0.1	61.8±0.4	4.4±0.3
				CeCo <sub>3</sub>	25.4±0.1	68.0±0.1	6.6±0.1
				Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub>	73.3	26.7	0.0
2	10.5	84.5	5	(γCo,Fe)	0.5±0.1	91.1±0.1	8.4±0.1
				Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.8±0.1	83.7±0.1	4.5±0.1
				CeCo <sub>5</sub>	14.4±0.3	81.3±0.2	4.3±0.1
3	30	65	5	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.2±0.3	62.4±0.1	4.4±0.3
				CeCo <sub>3</sub>	25.5±0.1	69.1±0.2	5.4±0.1
4	20	75	5	CeCo <sub>5</sub>	16.4±0.1	78.2±0.1	5.4±0.1
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.2±0.1	73.3±0.2	4.5±0.3
5	75	20	5	(Fe,Co) <sub>2</sub> Ce+(γCe)	48.72	23.5	27.81
					55.9	22.2	21.95
					64.8	17.6	17.64
					61.53	18.5	20.02
					62.4	18	19.62
					68.61	15.1	16.26
				Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub>	69.2±0.2	29.1±0.2	1.7±0.1
7	25	60	15	CeCo <sub>3</sub>	25.3±0.1	58.6±0.3	16.1±0.4
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.5±0.1	61.5±0.6	16.0±0.6
				Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.1±0.1	55.1±0.1	11.8±0.1
9	20	65	15	CeCo <sub>5</sub>	14.8±0.1	66.7±0.1	18.5±0.1
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.2±0.1	64.9±0.4	12.9±0.3
10	20	55	25	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.8±0.1	54.6±0.2	33.6±0.2
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.3±0.2	57.0±1.0	20.7±0.9
				CeCo <sub>3</sub>	25.0±0.1	53.4±1.3	21.6±1.2
11	30	45	25	CeCo <sub>3</sub>	25.3±0.2	46.2±0.7	28.5±0.5
				Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.7±0.4	45.0±0.9	21.3±1.3
				Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub>	69.9±0.2	30.1±0.2	0.0±0.0
12	20	45	35	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.4±0.2	41.5±0.2	47.1±0.2
				CeCo <sub>3</sub>	25.2±0.1	46.7±0.7	28.1±0.8
				Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	32.9±0.6	45.0±1.1	22.1±0.6

Таблица 3.27 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
13	30	35	35	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.5±0.3	27.3±0.1	61.2±0.3
				$CeCo_3$	25.3±0.1	36.4±0.5	38.3±0.6
				$Ce(Co,Fe)_2$	33.5±0.2	36.2±0.3	30.3±0.4
				ЭВТЕКТИКА ( $Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$ )	70.0	27.8	2.3
14	20	35	45	( $\gamma Co,Fe$ )	1.4±0.2	24.4±0.1	74.2±0.3
				$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.4±0.4	30.6±0.1	58.0±0.4
				$CeCo_3$	24.6±1.0	38.3±1.1	37.1±1.7
				$Ce(Co,Fe)_2$	32.9±0.4	37.9±1.5	29.2±1.4
15	30	25	45	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	12.0±0.4	17.7±0.1	70.3±0.5
				$Ce(Co,Fe)_2$	33.7±0.1	28.1±0.3	38.2±0.3
				ЭВТЕКТИКА ( $Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$ )	70.0	26.8	3.2
					71.4	25.9	2.7
				ЭВТЕКТИКА ( $(\gamma Ce) + Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$ )	76.0	20.1	3.9
16	20	25	55	( $\gamma Co,Fe$ )	1.6	16.1	82.3
				$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.1±0.1	21.4±0.2	67.5±0.1
				$CeCo_3$	25.0±0.3	28.6±1.0	46.4±1.1
				$Ce(Co,Fe)_2$	33.0±0.2	28.5±1.0	38.5±1.1
17	30	15	55	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.3±0.1	9.4±0.3	79.3±0.3
				ЭВТЕКТИКА ( $Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$ )	69.8	27.1	3.1
					68.7	26.5	4.8
18	15	60	25	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.4±0.1	60.1±0.2	28.5±0.3
				$CeCo_5$	13.9±0.3	59.3±0.7	26.8±0.9
				$Ce_2Co_7$	22.0±0.1	59.7±0.2	18.3±0.1
19	20	60	20	$CeCo_5$	13.6±0.5	60.4±0.3	26.0±0.7
				$Ce_2Co_7$	22.3±0.1	59.7±1.0	18.0±1.1
				$CeCo_3$	24.8±0.3	58.2±0.3	17.0±0.3
20	40	30	30	$Ce(Co,Fe)_2$	33.6±0.2	29.9±0.1	36.5±0.1
				$Ce(Co,Fe)_2 + Co_3Ce$	32.0	28.6	39.4
				$CeCo_3$	25.4±0.3	28.3±0.4	46.3±0.1
				$Ce_{24}Co_{11}$	68.9±0.1	29.0±0.1	2.1±0.1

Таблица 3.27 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
21	40	20	40	CeCo <sub>3</sub>	25.6±0.1	17.6±0.3	56.8±0.3
				Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.4±0.1	19.9±0.1	46.7±0.1
22	25	15	60	(γCo,Fe)	1.03	7.63	91.33
				Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.1±0.1	10.6±0.2	78.3±0.3
				Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	32.9±0.4	19.2±0.2	47.9±0.5
				эвтектика (Ce(Co,Fe) <sub>2</sub> + Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub> )	68.4	26.17	5.43
24	15	57	28	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.8±0.4	56.9±0.2	31.3±0.2
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.2±0.2	59.1±0.6	18.7±0.4
25	10.5	65	24.5	(γCo,Fe)	0.6±0.2	63.6±0.1	35.8±0.1
				Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.9±0.1	65.5±0.2	22.6±0.1
				CeCo <sub>5</sub>	14.0±0.5	65.4±0.2	20.6±0.4
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	21.6±0.3	64.1±0.2	14.3±0.2
26	10.5	67	22.5	(γCo,Fe)	0.5±0.1	65.9±0.2	33.6±0.2
				Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.9±0.1	67.4±0.1	20.7±0.2
				CeCo <sub>5</sub>	14.6±0.2	66.6±0.2	18.8±0.1
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.0±0.2	65.0±0.5	13.0±0.4
27	10.5	70	19.5	(γCo,Fe)	0.6±0.1	70.0±0.2	29.4±0.2
				Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.7±0.4	69.9±0.1	18.4±0.4
				CeCo <sub>5</sub>	14.8±0.3	69.4±0.1	15.8±0.2
				Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	21.4±0.3	67.4±0.7	11.2±0.4

Чтобы проверить наличие непрерывного ряда твердого раствора Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> при температуре солидус, мы подготовили серию сплавов с постоянной концентрацией Ce 10,5 ат.%. Эти сплавы, №№ 2, 8, 25-27, 32-36, отожженные при 1050 и 900 °С в течение 68-180 часов (близко к температуре солидус), являются либо однофазными Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> либо почти однофазными Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> (рис. 3.38 а, 3.40 а, б) с небольшим количеством (γCo,Fe) (черные зерна). Двухфазной области между фазами Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и Ce<sub>2</sub>Co<sub>17</sub> не обнаружено. Рентгенограммы всех отожженных при 1050 и 900 °С в течение 90-180 ч образцов по изоконцентрате 10,5 ат.% Ce показывают только ромбоэдрическую структуру для Ce<sub>2</sub>(Co,Fe)<sub>17</sub> (таблица 3.28). Следовательно, возможная двухфазная область между

гексагональной и ромбоэдрической фазами очень узкая и расположена вблизи стороны Ce-Co. Это согласуется с результатами [101], где обнаружили, что Fe стабилизирует ромбоэдрическую структуру, но не согласуется с данными [172]. Область гомогенности фазы  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  находится на изоконцентрате 11 ат.% Ce вследствие взаимного замещения атомов Co / Fe, и представляет собой почти линейную фазу по соотношению Ce / Fe, ширина ее не превышает 1 ат.% (таблица 3.28). Параметры решетки  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  постепенно уменьшаются с увеличением содержания Co (рис. 3.39 а, б) и демонстрируют небольшие положительные отклонения от закона Вегарда.

Изоструктурные фазы Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeCo}_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ) также образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  при температуре солидус. Это подтверждается почти однофазной микроструктурой сплавов №1 и №6 (рис. 3.38 б). Область гомогенности фазы расположена на изоконцентрате 33,3 ат. % Ce вследствие взаимного замещения атомов Co / Fe (таблица 3.27). Параметры решетки  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  увеличиваются с увеличением содержания Fe (рис. 3.39 в, табл. 3.28), что подтверждает линейность фазы по церию. Концентрационная зависимость параметра решетки линейна вдоль области гомогенности.

Среди бинарных соединений  $\text{CeCo}_3$  (структурный тип  $\text{PuNi}_3$ ,  $hR36-R-3m$ ) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и согласно данным МРСА сплава № 21 (табл. 3.27) растворяется до 58 ат. % Fe. Эта фаза расположена вдоль изоконцентраты 25 ат.% Ce и широко тянется в тройную системы, что отражает значительное взаимное замещение атомов Co и Fe. Параметры решетки  $\text{CeCo}_3$ , полученные на образцах по обе стороны этой фазы, постепенно увеличиваются с увеличением содержанием Fe и демонстрируют небольшие отрицательные отклонения от закона Вегарда (рис. 3.31 г, д, табл. 3.28).

Растворимость Fe в  $\text{CeCo}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  при температуре солидус достигает 26 и 22 ат.% в соответствии с данными МРСА сплавов № 18 и № 10, соответственно (табл. 3.27). Области гомогенности остальных фаз меньше. Поскольку сплав №4 содержит две фазы  $\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$  и не содержит фазу  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ , следовательно, растворимость Fe в  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  не может превышать ~2 ат. %. Растворимость Fe в  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$  по данным МРСА не превышает 2 ат. %. Тройных соединений в системе Ce-Co-Fe не обнаружено. Максимальная растворимость церия в  $(\gamma\text{Co,Fe})$ -фазе определена как менее 0,5 ат.% (таблица 3.27).

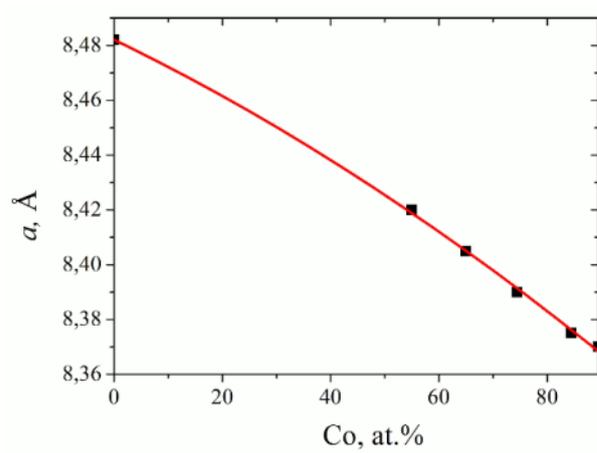
Таблица 3.28 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Fe-Co-Ce

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Примечание	Ссылка
1	2	3	4	5
( $\delta$ Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.9315$	при $>1394$ °C	[24]
( $\gamma$ Fe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.6467$	при $> 912$ °C	[24]
( $\gamma$ Co,Fe)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3.5950$	50 ат.% Co	[5]
		$a = 3.628(1)$	20Ce-25Co-55Fe (№16), литой	ДР <sup>1</sup>
( $\alpha$ Fe)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
		$a = 2.838(1)$	10.5Ce-74.5Co-15Fe (№8), 900 °C / 180 ч	ДР
		$a = 2.846(1)$	10.5Ce-65Co-24.5Fe (№25), 900 °C / 180 ч	ДР
		$a = 2.855(1)$	10.5Ce-55Co-34.5Fe (№36), 900 °C / 90 ч	ДР
		$a = 2.861(1)$	10.5Ce-45Co-44.5Fe (№35), 900 °C / 180 ч	ДР
( $\epsilon$ Fe)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 2.468, c = 3.96$	при 25 °C, $>13$ ГПа	[24]
( $\alpha$ Co)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 3,5447$	при $>422$ °C	[24]
( $\epsilon$ Co)	Mg, $hP2-P6_3/mmc$	$a = 2,5071, c = 4,0686$	при 25 °C	[24]
( $\delta$ Ce)	W, $cI2-Im-3m$	$a = 4,12$	при $>726$ °C	[24]
( $\gamma$ Ce)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 5,1610$	при $>61$ °C	[24]
( $\beta$ Ce)	$\alpha$ La, $hP4-P6_3/mmc$	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C	[24]
( $\alpha$ Ce)	Cu, $cF4-Fm-3m$	$a = 4,85$	при $<-177$ °C	[24]
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> ht	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , $hR57-R-3m$	$a = 8.485, c = 12.433$	-	[42]
		$a = 8.496, c = 12.414$	-	[45]
		$a = 8.482(2), c = 12.410(5)$	89Fe-11Ce, 1050 °C / 90 ч	ДР
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> rt	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , $hP38-P6_3/mmc$	$a = 8.49, c = 8.281$	-	[6]
CeFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , $cF24-Fd-3m$	$a = 7.296$	-	[42]
Ce <sub>2</sub> Co <sub>17</sub> ht	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , $hP38-P6_3/mmc$	$a = 8.387, c = 8.130$	-	[101]
		$a = 8.371, c = 8.136$	1000 °C / 15 дней	[186]
Co <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> rt	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , $hR57-R-3m$	$a = 8.383, c = 12.223$	-	[128]
		$a = 8.370, c = 12.193$	при 1000 °C / 15 дней	[13]

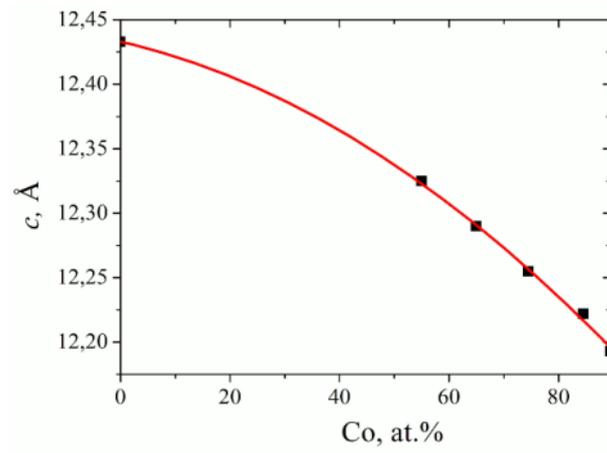
Таблица 3.28 – Продолжение

1	2	3	4	5
Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.450, c = 12.431$	(Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> ) <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub> , 1100 °C / 17 ч	[81]
		$a = 8.420(1),$ $c = 12.335(4)$	10.5Ce-55Co-34.5Fe (№36), 900 °C / 90 ч	ДР
		$a = 8.405(1),$ $c = 12.290(4)$	10.5Ce-65Co-24.5Fe (№25), 900 °C / 180 ч	ДР
		$a = 8.390(1),$ $c = 12.255(5)$	15Fe-74.5Co-10.5Ce (№8), 900 °C / 180 ч	ДР
		$a = 8.375(1),$ $c = 12.222(3)$	5Fe-84.5Co-10.5Ce (№2), 900 °C / 180 ч	ДР
		$a = 8.453(2), c = 12.424(2)$	35Fe-45Co-20Ce (№12), литой	ДР
CeCo <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 4.928, c = 4.018$	-	[174]
		$a = 4.9197, c = 4.029$	15.2 ат.% Ce	[130]
		$a = 4.900(2), c = 4.003(2)$	10.5Ce-74.5Co-15Fe (№8), литой	ДР
Co <sub>19</sub> Ce <sub>5</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> , <i>hR72-R-3m</i>	$a = 4.9475, c = 48.7434$	-	[82]
Co <sub>7</sub> Ce <sub>2</sub> ht	Gd <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> , <i>hR54-R-3m</i>	$a = 4.938, c = 36.501$	-	[97]
		$a = 4.986(1), c = 36.85(2)$	25Fe-55Co-20Ce (№10), литой	ДР
Co <sub>7</sub> Ce <sub>2</sub> rt	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> , <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4.949(2), c = 24.47(1)$	-	[109]
		$a = 4.946(3), c = 24.448(5)$	-	[110]
Co <sub>3</sub> Ce	PuNi <sub>3</sub> , <i>hR36-R-3m</i>	$a = 4.955, c = 24.72$	-	[174]
		$a = 4.984(2), c = 24.80(2)$	25Fe-55Co-20Ce (№10), литой	ДР
		$a = 4.993(1), c = 24.82(1)$	35Fe-45Co-20Ce (№12), литой	ДР
		$a = 5.037(4), c = 24.97(2)$	55Fe-25Co-20Ce (№16), литой	ДР
		$a = 4.995(2), c = 24.83(1)$	25Fe-45Co-30Ce (№11), литой	ДР
CeCo <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.168$	-	[174]
Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.2214$	50 ат.% Co	[112]
		$a = 7.239(3)$	20Ce-25Co-55Fe (№16), литой	ДР
		$a = 7.207(2)$	30Ce-45Co-25Fe (№11), литой	ДР
Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub>	Ce <sub>24</sub> Co <sub>11</sub> , <i>hP70-P6<sub>3</sub>mc</i>	$a = 9.587(3), c = 21.84(1)$	-	[97]

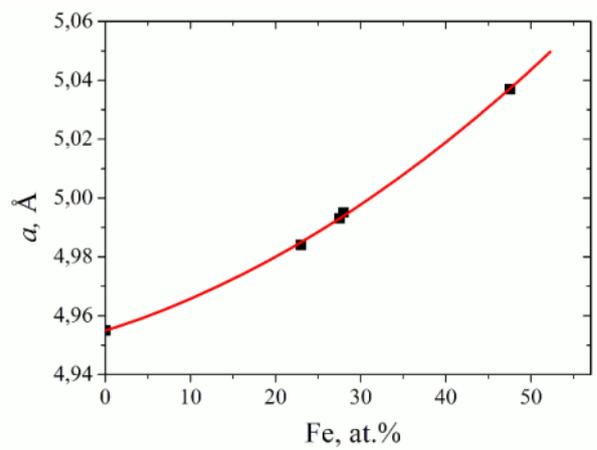
<sup>1</sup> ДР – результаты данной работы



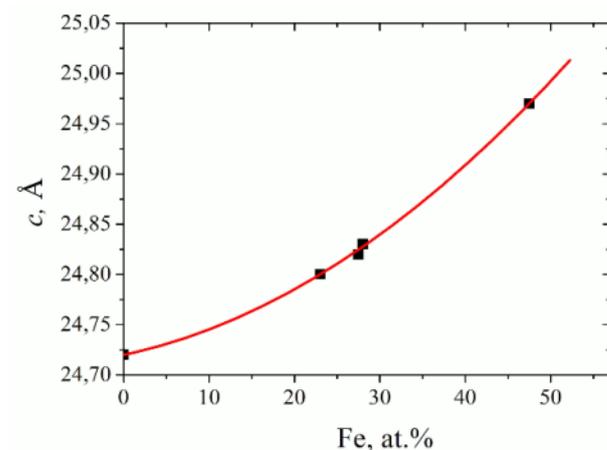
а



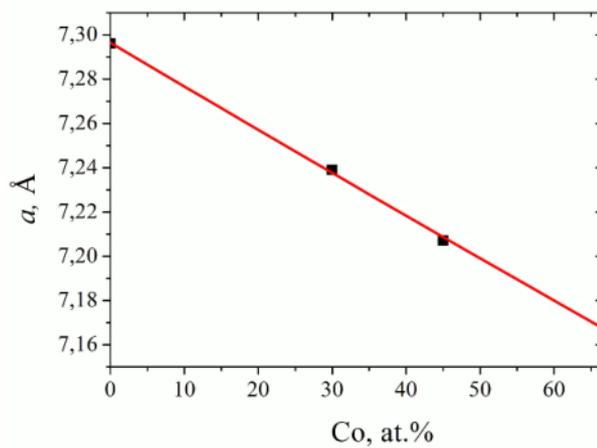
б



в



г

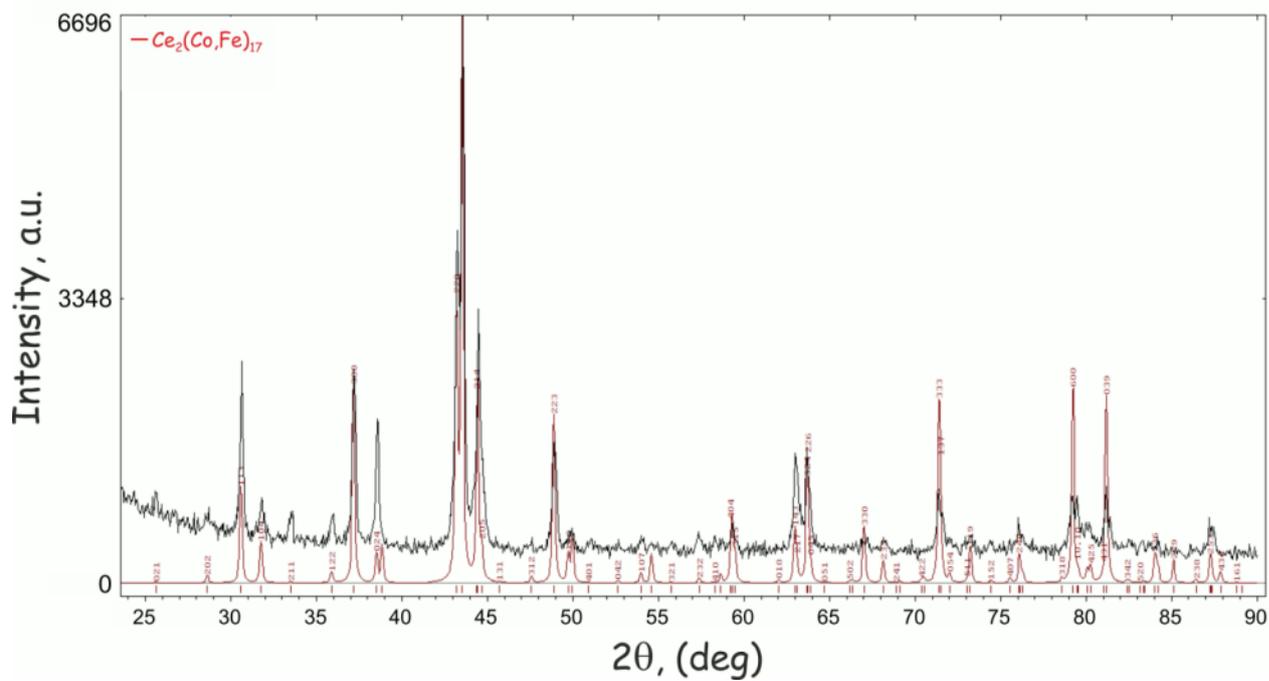


д

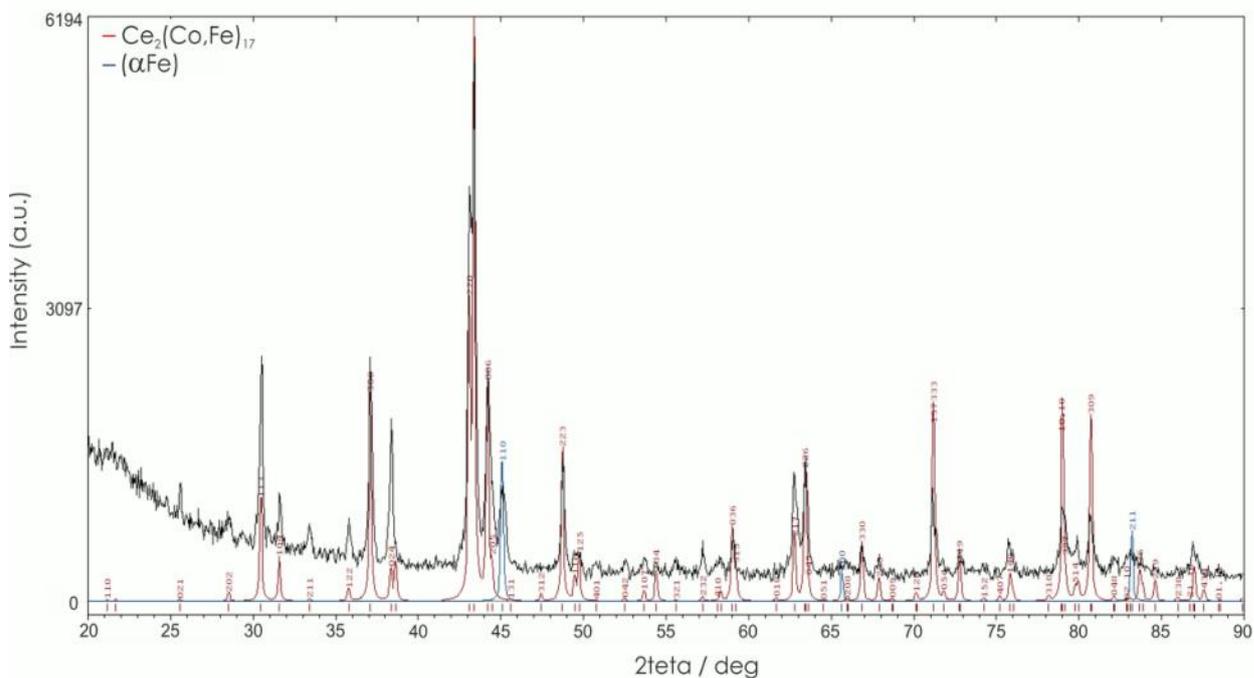
а –  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ , параметр а; б –  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ , параметр с; в –  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ , параметр а;

г –  $\text{CeCo}_3$ , параметр а; д –  $\text{CeCo}_3$ , параметр с

Рисунок 3.39 – Концентрационная зависимость параметров решетки интерметаллических фаз системы Се-Со-Fe от содержания Со или Fe



a



б

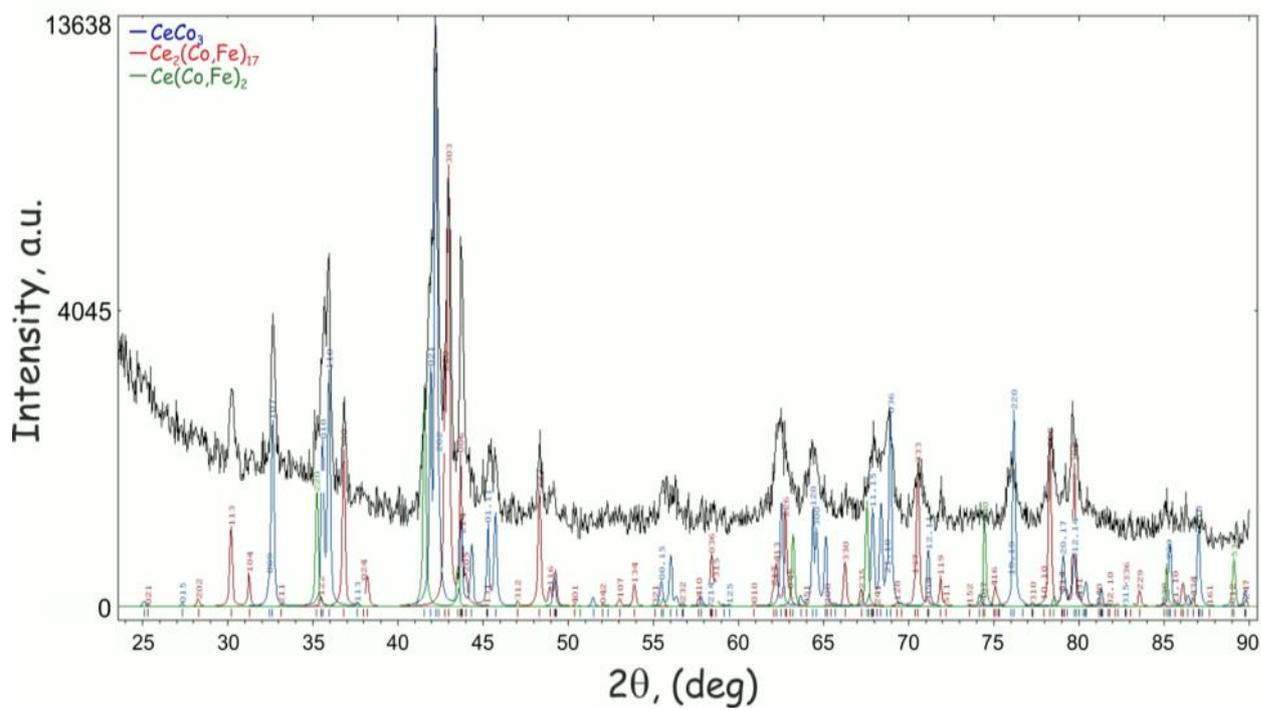
а – 10.5Ce-84.5Co-5Fe (№2), отож. при 1050 °С, 90 ч,  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ ;

б – 10.5Ce-65Co-24.5Fe (№25), отож. при 900 °С, 180 ч,  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + (\alpha\text{Fe})$ ;

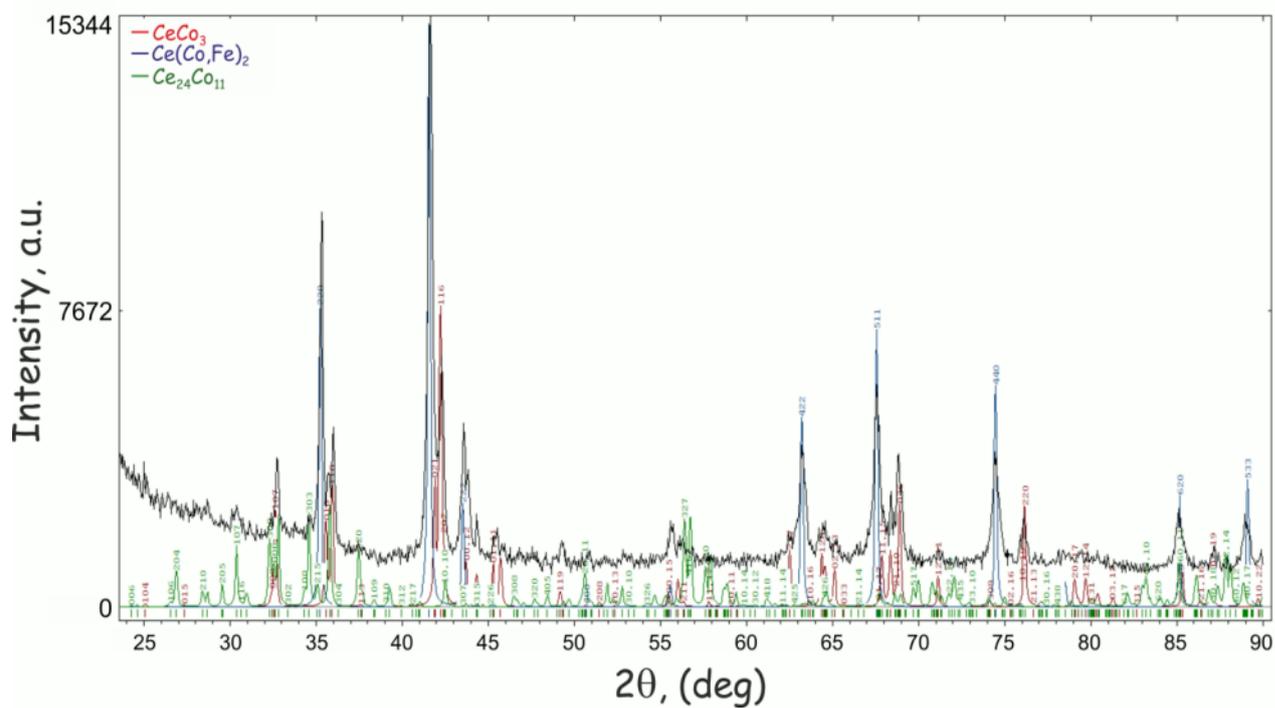
в – 20Ce-45Co-35Fe (№12), литой,  $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ ;

г – 30Ce-45Co-25Fe (№11), литой,  $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$

Рисунок 3.40 – Рентгенограммы сплавов системы Ce-Co-Fe



B



Γ

Рисунок 3.40 – Продолжение

### 3.2.5.2 Поверхность ликвидус

Проекция поверхности ликвидус, построенная по результатам данного исследования, показана на рис. 3.37 а, и характеризуется наличием полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ), ( $\delta\text{Fe}$ ), ( $\delta\text{Ce}$ ), ( $\gamma\text{Ce}$ ) и бинарных фаз  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ ,  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ ,  $\text{CeCo}_5$ ,  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{CeCo}_3$  и  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ , разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в пяти четырехфазных инвариантных равновесиях. Одно четырехфазное инвариантное равновесие является эвтектического типа; все остальные – переходного типа. Наибольшую область поверхности ликвидус (рис. 3.37 а) занимают поля первичной кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ),  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  и  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ . Поля первичной кристаллизации других фаз меньше. Положение моновариантных кривых и инвариантных точек установлено главным образом по результатам микроструктурного анализа (рис. 3.38).

Поле первичной кристаллизации фазы ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ) граничит только с полем первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ . Микроструктурный анализ литых образцов показал, что сплавы №№ 2, 8, 14, 16, 22, 25-27, 31-36 расположены в области первичной кристаллизации фазы ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ) (рис. 3.38 в-д). Микроструктура сплава № 14 (рис. 3.38 г) демонстрирует очень малое количество первичной фазы ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ) (черные зерна). Это свидетельствует о том, что моновариантная кривая  $L + (\gamma\text{Co,Fe}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  ( $p_3p_8$ ) совместной кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ) и  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  расположена очень близко к составу этого сплава. Путь кристаллизации в этом сплаве довольно сложный: после первичной кристаллизации фазы ( $\gamma\text{Co,Fe}$ ), кристаллизуются фазы  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  (серые зерна) и  $\text{CeCo}_3$  (светло-серая матрица) по перитектическим реакциям, и в конце кристаллизуется фаза Лавеса  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  (светлые зерна) (рис. 3.38 г). Наблюдение первичной ( $\gamma\text{Co,Fe}$ )-фазы в образце № 14 (рис. 3.38 г) в отличие от первичной  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  фазы в образцах №№ 12, 18, 24 (рис. 3.38 е, ж, рис. 3.40 б) позволило нам с высокой точностью определить положение моновариантной кривой  $L + (\gamma\text{Co,Fe}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  ( $p_3p_8$ ), которая проходит между составами этих сплавов.

Сплавов в области первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  не было, однако, моновариантные кривые  $L + \text{CeCo}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  ( $p_5U_1$ ) и  $L + \text{Ce}_5\text{Co}_{19} \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Co}_7$  ( $p_6U_1$ ) существенно не тянутся на тройную систему. Пересечение этих кривых дает состав жидкости  $U_1$ , который не может содержать более 5 ат. % Fe. Температура равновесия  $U_1$ , которая оценена как  $\sim 1100$  °С, находится между температурами перитектических

равновесий  $p_3$  и  $p_4$  в двойной системе Ce-Co и выше, чем температура солидус двухфазного  $\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$  сплава № 4.

Сплавы №№ 10, 12, 13, 15, 17, 18, 21, 24, 28-30 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  (рис. 3.38 е-з, 3.40 б), а сплавы №№ 4, 9, 19 (рис. 3.38 и) содержат две фазы:  $\text{CeCo}_5$  (серые зерна), в качестве первичной фазы, и  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  (светло-серые зерна). Область поля первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  определена в основном из микроструктуры сплава № 7. Пересечение моновариантных кривых  $L + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} \rightleftharpoons \text{CeCo}_5$  ( $p_4U_2$ ) и  $L + \text{CeCo}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Co}_7$  ( $U_1U_2$ ) дает положение точки  $U_2 - 21\text{Ce}-56,5\text{Co}-22,5\text{Fe}$ .

Сплавы №№ 1, 3, 6, 11 и 20 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{CeCo}_3$  (рис. 3.38 й, к, 3.40 в). Моновариантная кривая  $L + \text{Ce}_2\text{Co}_7 \rightleftharpoons \text{CeCo}_3$  ( $p_7U_3$ ) совместной кристаллизации фаз  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  и  $\text{CeCo}_3$  построена по наблюдению первичной фазы  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  в сплаве № 7 в отличие от первичной фазы  $\text{CeCo}_3$  в сплаве № 3. Пересечение кривых  $p_7U_3$  и  $U_2U_3$  дает состав жидкости  $U_3 - 27\text{Ce}-46\text{Co}-27\text{Fe}$ . Сплавы № 1 и № 6, содержащие 33,3 ат.% Ce, расположены при температуре солидус очень близкой к области гомогенности фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  (рис. 3.38 а). Однако в этих сплавах первичной фазой является  $\text{CeCo}_3$ . Форма кривой  $L + \text{CeCo}_3 \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  ( $p_9U_4$ ) демонстрирует вогнутость около 5 ат.% Fe. Такое поведение обусловлено тем, что в сплаве № 3 наблюдается небольшое количество первичной фазы  $\text{CeCo}_3$  (рис. 3.38 а).

Микроструктура сплавов № 13 и № 21 демонстрирует небольшое количество первичной фазы  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ , а сплавы № 11 и № 20 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{CeCo}_3$ . Кроме того, среди изученных сплавов только сплав № 23 расположен в области первичной кристаллизации фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ . Это позволило довольно точно определить положение моновариантных кривых  $p_9U_4$  и  $U_3U_4$ , пересечение которых дает состав точки  $U_4 - 42,5\text{Ce}-19,5\text{Co}-38\text{Fe}$ .

Анализ микроструктуры сплава № 5 показал наличие тройной эвтектики. Увеличение  $\times 5000$  (рис. 3.38 л) позволило идентифицировать три фазы в эвтектике: ( $\gamma\text{Ce}$ ) (серые зерна),  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  (белые зерна) и  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$  (светло-серые зерна). Состав тройной эвтектики соответствует составу сплава  $75\text{Ce}-20\text{Co}-5\text{Fe}$ .

Изотермы поверхности ликвидус (рис. 3.37 а) построены на основе данных ДТА (таблица 3.26) и дополнительно уточнены путем построения вертикальных пересекающихся разрезов, так чтобы каждый сплав находился, по меньшей мере, в двух из них.

### 3.2.5.3 Поверхность солидус

Поверхность солидус системы Ce-Co-Fe (рис. 3.37 б) построена по данным ДТА, РФА, МСА и МРСА (таблицы 3.26-3.28). Данные, полученные на литых образцах и отожженных при субсолидусной (1050 и 900 °С) температуре, отнесены к температуре солидус. Поверхность солидус системы характеризуется наличием пяти трехфазных областей  $(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ ,  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19} + \text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$  и  $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  и соответствующих двухфазных областей. В соответствии с данными МСА и МРСА (табл. 3.27) большинство бинарных фаз, за исключением  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  и  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ , демонстрирует высокую растворимость третьего компонента.

Существование трехфазных областей  $\text{CeCo}_5 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}_2\text{Co}_7$  и  $\text{Ce}_2\text{Co}_7 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$  установлено на основе данных МСА, РФА и МРСА литых сплавов № 18 и № 10, соответственно (таблицы 3.26-3.28, рис. 3.38 ж, з). Составы фаз измеряли методом МРСА (табл. 3.27). Сплав № 10, находящийся при температуре солидус в области  $\text{Ce}_2\text{Co}_7 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{CeCo}_3$  в литом состоянии, в дополнение к указанным фазам, также содержит фазу Лавеса  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ , которая не может рассматриваться как равновесная фаза. Кривые нагрева сплавов №18 и №10 показывают, что температуры соответствующих изотермических плоскостей равны 1057 и 1036 °С, соответственно (табл. 3.26).

На поверхности солидус образуется еще одна очень узкая трехфазная область,  $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ , включающая фазу  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ . Границы этой трехфазной области установлены на основе данных МСА и МРСА двухфазных  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  сплавов № 17 и № 22 и данных МРСА сплава № 21, содержащего фазу  $\text{CeCo}_3$  (таблица 3.27). Нам не удалось получить образцы, находящиеся в этой трехфазной области, однако, следует отметить, что эта область очень узкая. Несмотря на отсутствие экспериментальных данных, относительно точного положения этой области, она не может существенно отличаться от показанного на рис. 3.37 б. Высокая растворимость Fe в  $\text{CeCo}_3$ , 58 ат.% Fe по данным МРСА сплава № 21, свидетельствует о том, что сплав № 22 находится очень близко к границе трехфазной области  $\text{CeCo}_3 + \text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17} + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ . Кривая нагрева этого сплава показывает, что температура соответствующей изотермической плоскости составляет 933 °С (таблица 3.26).

Существование трехфазной области  $(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}(\text{Co,Fe})_2 + \text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$ , а также ее положение установлены на основе МСА и МРСА эвтектического сплава № 5 (рис. 3.38 л).

Кривая нагрева этого сплава показывает инвариантный эффект при 416 °С (табл. 3.26), который соответствует температуре образования этой трехфазной области.

На поверхности солидус системы Ce-Co-Fe должна присутствовать очень одна узкая трехфазная область  $Ce_5Co_{19} + CeCo_5 + Ce_2Co_7$  с участием фазы  $Ce_5Co_{19}$ . Несмотря на то, что нет экспериментальных данных относительно точного положения этой области, ее положение не может существенно отличаться от показанного на рис. 3.37 б, поскольку сплав № 4 содержит две фазы  $CeCo_5 + Ce_2Co_7$ .

### 3.2.5.4 Инвариантные равновесия

Суперпозиция поверхностей ликвидус и солидус, которая представляет собой диаграмму плавкости, показана на рис. 3.37 в. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания четырехфазных инвариантных реакций эвтектического типа  $L_E \rightleftharpoons (\gamma Ce) + Ce(Co,Fe)_2 + Ce_{24}Co_{11}$  и переходного типа  $L + Ce_5Co_{19} \rightleftharpoons CeCo_5 + Ce_2Co_7$ ,  $L + CeCo_5 \rightleftharpoons Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce_2Co_7$ ,  $L + Ce_2Co_7 \rightleftharpoons Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_3$  и  $L + CeCo_3 \rightleftharpoons Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce(Co,Fe)_2$ , происходящих при температурах 416, 1100, 1057, 1036 и 933 °С, соответственно. Все инвариантные равновесия в системе суммированы в таблице 3.29. На рисунке 3.41 показана схема реакций в системе Ce-Co-Fe при кристаллизации.

Таблица 3.29 – Инвариантные равновесия в системе Fe-Co-Ce

Тип	Инвариантное равновесие	Температура, °С	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Fe	Co	Ce
E <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons (\gamma Ce) + Co_{11}Ce_{24} + (Fe,Co)_2Ce$	416	5	20	75
U <sub>1</sub>	$L + Co_{19}Ce_5 \rightleftharpoons Co_5Ce + Co_7Ce_2$	~1100	5	69	26
U <sub>2</sub>	$L + Co_5Ce \rightleftharpoons (Fe,Co)_{17}Ce_2 + Co_7Ce_2$	1057	22.5	56.5	21.0
U <sub>3</sub>	$L + Co_7Ce_2 \rightleftharpoons (Fe,Co)_{17}Ce_2 + Co_3Ce$	1036	27	46	27
U <sub>4</sub>	$L + Co_3Ce \rightleftharpoons (Fe,Co)_{17}Ce_2 + (Fe,Co)_2Ce$	933	38	19.5	42.5

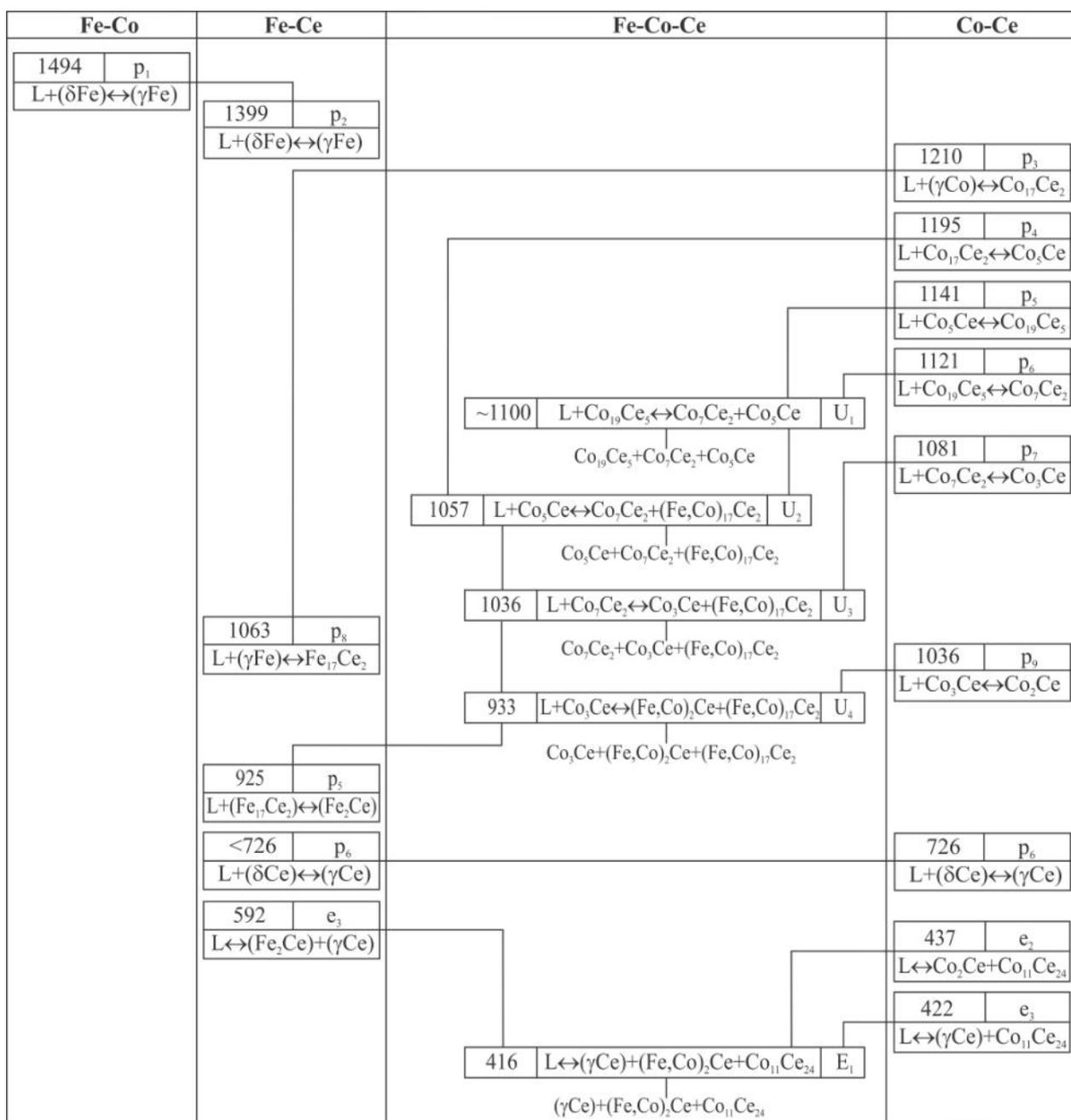
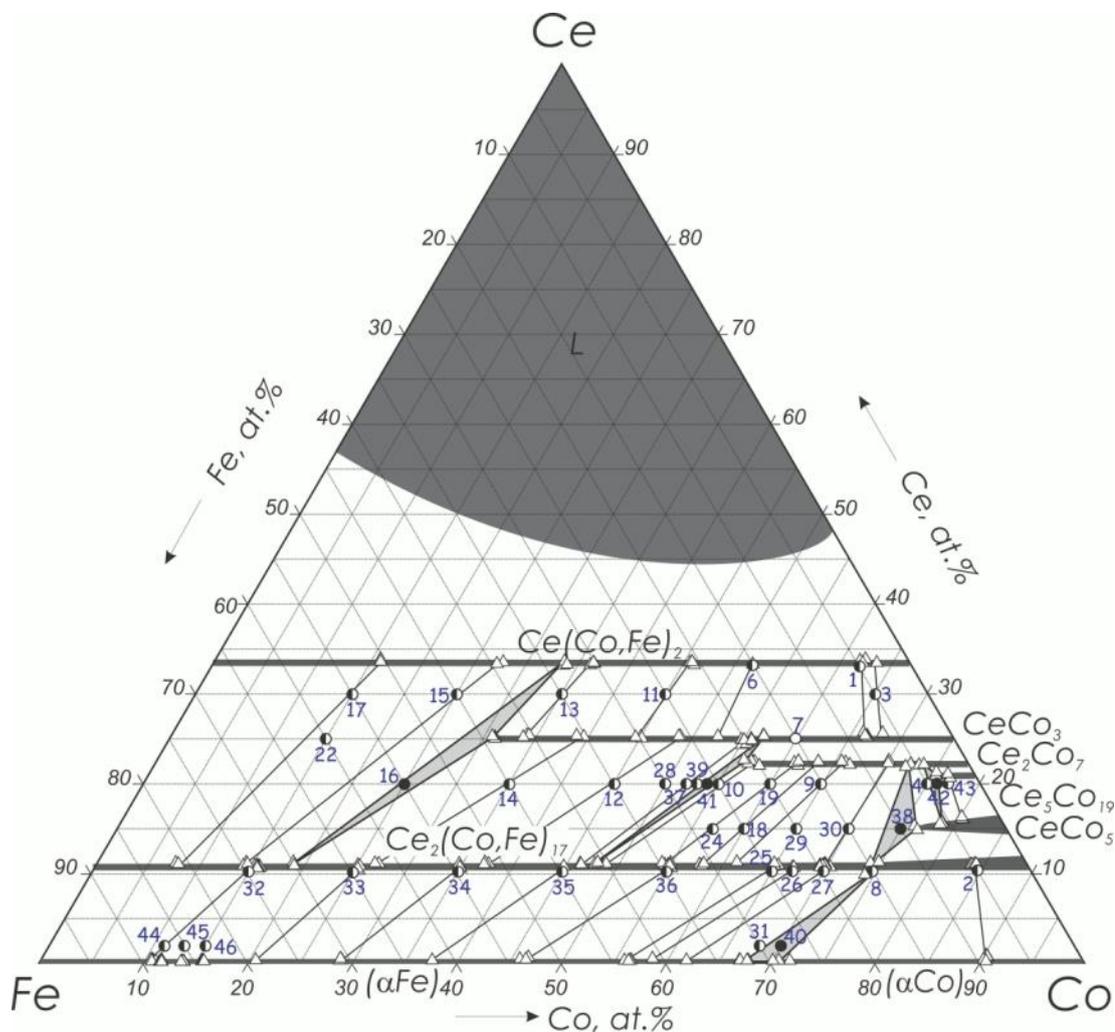


Рисунок 3.41 – Схема реакций в системе Ce-Co-Fe при кристаллизации

### 3.2.5.5 Изотермическое сечение при 900 °С

Для определения фазовых равновесий в системе Co-Fe-Ce в твердом состоянии, а именно при температуре 900 °С, и построения соответствующего изотермического сечения методами РФА, МСА и МРСА изучены образцы, отожженные при 900 °С в течение 90-180 часов. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, и информации о соответствующих бинарных системах построено изотермическое сечение системы Co-Fe-Ce при температуре 900 °С во всей области концентраций, которое показано на рис. 3.42. Фазовый состав исследуемых сплавов и результаты МРСА

приведены в табл. 3.30. Несколько измерений для каждой фазы проводили с использованием МРСА. В таблице 3.30 приведены средние значения ряда измерений для каждой фазы со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рис. 3.42 показаны все измеренные значения. Микроструктуры некоторых отожженных образцов из разных фазовых областей представлены на рис. 3.43.



○ – однофазный образец, ● – двухфазный образец,

● – трехфазный образец, Δ – данные МРСА

Рисунок 3.42 – Изотермическое сечение системы Ce-Co-Fe при 900 °С

Соединения  $Ce_2Fe_{17}$  и  $Ce_2Co_{17}$  образуют непрерывный ряд твердого раствора  $Ce_2(Co,Fe)_{17}$  (структура типа  $Th_2Zn_{17}$ ,  $hR57-R-3m$ ) при 900 °С, как и при температуре солидус. Следует отметить, что  $Ce_2Co_{17}$  и  $Ce_2Fe_{17}$  существуют в двух полиморфных модификациях, гексагональной структуре типа  $Th_2Ni_{17}$  и ромбоэдрической структуре типа  $Th_2Zn_{17}$ . Однако, по данным рентгенофазового анализа (РФА) все образцы демонстрируют только ромбоэдрическую структуру  $Ce_2(Co,Fe)_{17}$ , как это видно на рис. 3.40.

Фазы Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeCo}_2$  также образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  (структура типа  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ) при 900 °С, как и при температуре солидус.

Среди бинарных соединений  $\text{CeCo}_3$  (структура типа  $\text{PuNi}_3$ ,  $hR36-R-3m$ ) имеет самую широкую область гомогенности при 900 °С. Согласно данным МРСА сплава №16, максимальная растворимость Fe в  $\text{CeCo}_3$  при 900 °С составляет 49 ат. % (табл. 3.30, рис. 3.43 а). Растворимость Fe в  $\text{CeCo}_5$  и  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  при 900 °С достигает 8,5 и 21 ат.% в соответствии с данными МРСА сплавов № 38 и № 41, соответственно (табл. 3.30, рис. 3.43 б, в). Согласно данным МРСА сплава № 42, максимальная растворимость Fe в  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  при 900 °С составляет 3,5 ат. % (табл. 3.31, рис. 3.43 г). Установлено, что максимальная растворимость церия в фазах ( $\alpha\text{Fe}$ ) и ( $\alpha\text{Co}$ ) составляет менее 0,2 ат.% (табл. 3.30).

Фаза  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  определяет характер фазовых равновесий в системе Ce-Co-Fe при температуре 900 °С и сосуществует с большинством твердых фаз системы Ce-Co-Fe, а именно с ( $\alpha\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Co}$ ),  $\text{CeCo}_5$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{CeCo}_3$ , образуя четыре трехфазные области ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ ,  $\text{CeCo}_5$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{CeCo}_3$  и  $\text{CeCo}_3$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  и соответствующие двухфазные области. Фаза  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  является единственной, которая не находится в равновесии с фазой  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ .

Изотермическое сечение системы Ce-Co-Fe при 900 °С характеризуется наличием узких трехфазных областей и широких двухфазных. В области концентраций до 33,3 ат.% Ce изотермическое сечение при 900 °С подобно проекции поверхности солидус. Различия заключаются лишь в уменьшении растворимости третьего компонента в каждой из фаз и, таким образом, в сдвиге углов трехфазных областей. Поскольку большинство фаз, стабильных при 900 °С, имеют значительные диапазоны гомогенности, эти сдвиги значительны. Кроме того, при 900 °С появляется трехфазная область ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ . Богатая церием область системы при 900 °С характеризуется наличием широкой области жидкой фазы.

Согласно данным МСА и МРСА сплав №16, отожженный при 900 °С в течение 90 часов, находится в трехфазной области  $\text{CeCo}_3$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ . На микроструктуре этого образца, которая показана на рис. 3.43 а, хорошо видны эти три фазы. Они были идентифицированы методом МРСА следующим образом: темно-серые зерна соответствуют фазе  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ , а серые и светло-серые зерна соответствуют фазам  $\text{CeCo}_3$  и  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$ , соответственно. Положение углов этой трехфазной области установлено методом МРСА путем измерения фаз (табл. 3.30).

Таблица 3.30 – Фазовый состав и данные МРСА сплавов Ce-Co-Fe отожженных при 900 °С

№	Сплав, ат.%			Фазовый состав	Данные МРСА, ат.%			
	Ce	Co	Fe		Фаза	Ce	Co	Fe
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	33.3	61.7	5	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub> + CeCo <sub>3</sub>	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.8±0.1	62.0±0.2	4.2±0.2
					CeCo <sub>3</sub>	25.6±0.2	66.3±0.2	8.1±0.1
2	10.5	84.5	5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αCo)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.0±0.2	84.0±0.2	5.0±0.2
					(αCo)	0.8±0.2	90.4±0.1	8.8±0.2
3	30	65	5	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub> + CeCo <sub>3</sub>	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	25.8	67.8	6.44
					CeCo <sub>3</sub>	33.6	63.3	3.01
4	20	75	5	CeCo <sub>5</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	-	-	-	-
6	33.3	51.7	15	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub> + CeCo <sub>3</sub>	Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.4	51.6	15.0
					CeCo <sub>3</sub>	25.3	52.3	22.4
7	25	60	15	CeCo <sub>3</sub>	CeCo <sub>3</sub>	25.2	59.9	14.9
8	10.5	74.5	15	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αCo)	-	-	-	-
9	20	65	15	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.5	61.1	27.4
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.4±0.1	66.0±0.4	11.6±0.3
10	20	55	25	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.2±0.2	48.6±0.1	40.2±0.2
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.4±0.1	57.4±0.3	20.2±0.1
11	30	45	25	CeCo <sub>3</sub> + Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	CeCo <sub>3</sub>	25.3±0.1	44.8±0.3	29.9±0.2
					Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.5±0.2	45.8±0.2	20.7±0.1
12	20	45	35	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + CeCo <sub>3</sub>	CeCo <sub>3</sub>	25.5±0.1	48.7±0.1	25.9±0.1
					Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.2±0.1	37.1±0.2	51.7±0.1
13	30	35	35	CeCo <sub>3</sub> + Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	CeCo <sub>3</sub>	25.5±0.1	34.0±0.1	40.5±0.2
					Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.4±0.1	36.4±0.1	30.2±0.1
14	20	35	45	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + CeCo <sub>3</sub>	CeCo <sub>3</sub>	25.5±0.1	39.1±0.4	35.5±0.2
					Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.2±0.1	26.7±0.2	62.1±0.2
15	30	25	45	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.3±0.1	14.2±0.1	74.5±0.2
					Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.5±0.1	27.4±0.3	39.1±0.4
16	20	25	55	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> +CeCo <sub>3</sub> +Ce(Fe,C o) <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.3±0.1	18.9±0.1	69.8±0.1
					CeCo <sub>3</sub>	25.3±0.1	31.0±0.2	43.7±0.1
					Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	33.4±0.2	33.7±0.1	32.9±0.2
17	30	15	55	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.4±0.1	7.6±0.1	81.0±0.1
					Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	34.0±0.1	15.9±0.1	50.1±0.1

Таблица 3.30 – Фазовый состав и данные МРСА сплавов Ce-Co-Fe отожженных при 900 °С

1	2	3	4	5	6	7	8	9
18	15	60	25	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.1±0.1	58.0±0.1	30.9±0.1
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.6±0.1	63.4±0.1	14.0±0.1
19	20	60	20	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.2±0.1	54.5±0.3	34.3±0.3
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.4±0.2	61.4±0.2	16.2±0.2
22	25	15	60	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce(Co,Fe) <sub>2</sub>	-	-	-	-
24	15	57	28	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	-	-	-	-
25	10.5	65	24.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	(αFe)	0.6±0.1	56.2±0.2	43.2±0.2
					Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.0±0.1	65.0±0.2	24.0±0.2
26	10.5	67	22.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	(αFe)	0.6±0.1	58.5±0.1	40.9±0.1
					Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	10.9±0.1	66.7±0.1	22.4±0.1
27	10.5	70	19.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	10.9	70.1	19.0
					(αFe)	0.4	61.9	37.7
28	20	50	30	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + CeCo <sub>3</sub>	-	-	-	-
29	15	65	20	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	-	-	-	-
30	15	70	15	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.3±0.1	69.4±0.2	19.3±0.3
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.6±0.2	70.0±0.1	7.4±0.1
31	2	68	30	(αFe) + Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	-	-	-	-
32	10.5	15	74.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	10.9±0.1	15.6±0.2	73.5±0.1
					(αFe)	0.5±0.1	10.8±0.1	88.7±0.2
33	10.5	25	64.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	10.9±0.2	25.3±0.1	63.8±0.2
					(αFe)	0.4	79.2	20.4
34	10.5	35	54.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.0±0.2	35.0±0.2	54.0±0.1
					(αFe)	0.4±0.1	28.8±0.2	70.8±0.2
35	10.5	45	44.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.0	45.1	43.9
					(αFe)	0.4	37.4	62.2
36	10.5	55	34.5	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + (αFe)	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	10.9±0.1	55.3±0.1	33.8±0.1
					(αFe)	0.6±0.2	46.2±0.3	53.2±0.4
37	20	52	28	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + CeCo <sub>3</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.3±0.1	46.2±0.1	42.5±0.1
					CeCo <sub>3</sub>	24.9±0.2	55.3±0.4	19.8±0.4
38	15	75	10	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub> + Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> + CeCo <sub>5</sub>	Ce <sub>2</sub> (Co,Fe) <sub>17</sub>	11.4±0.1	74.3±0.4	14.3±0.4
					CeCo <sub>5</sub>	15.2±0.1	76.2±0.2	8.6±0.1
					Ce <sub>2</sub> Co <sub>7</sub>	22.3±0.1	72.1±0.1	5.6±0.2

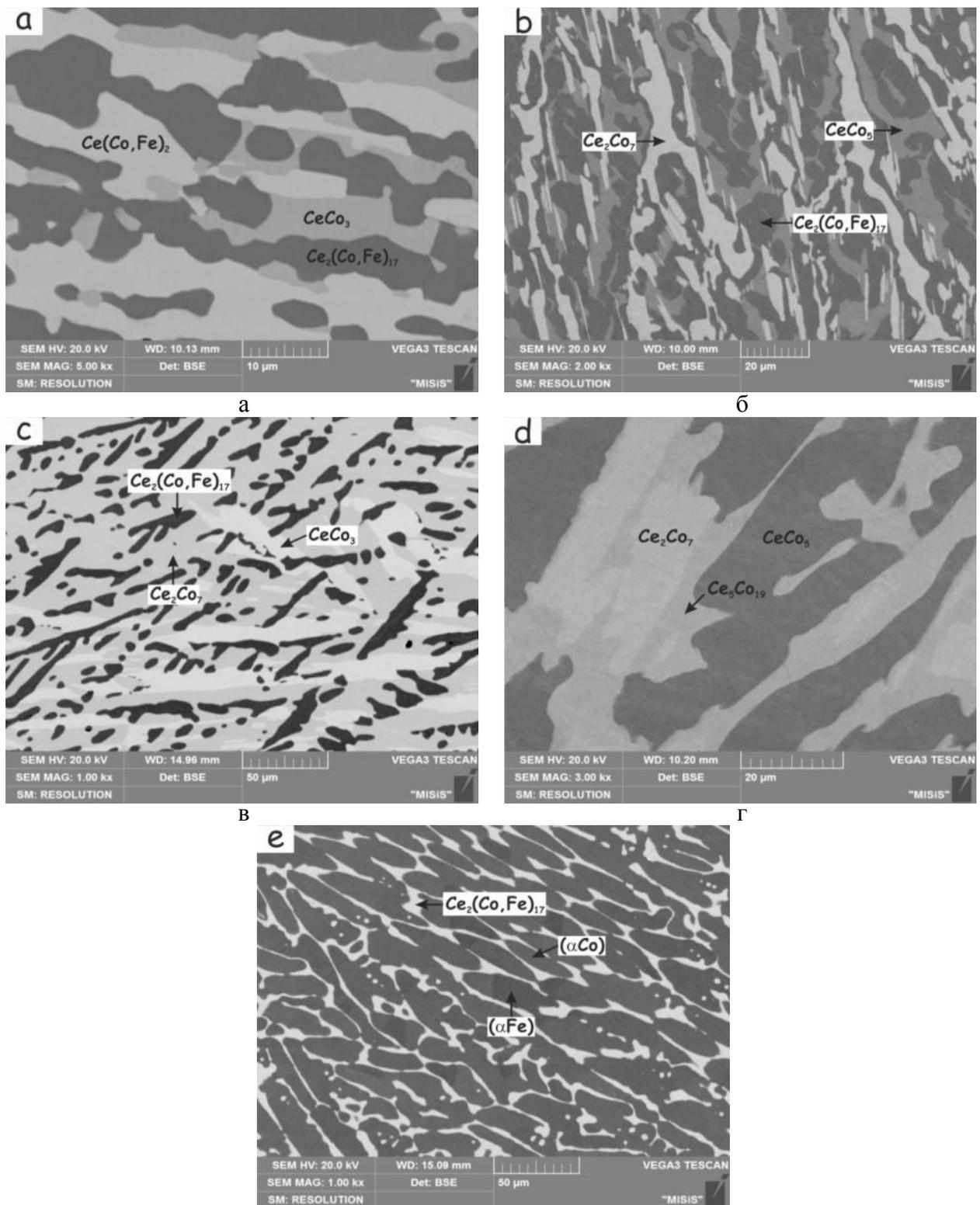
Таблица 3.30 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	20	53	27	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_3$	-	-	-	-
40	2	70	38	$(\alpha Fe) + (\alpha Co) + Ce_2(Co,Fe)_{17}$	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	10.3	73.9	15.8
					$(\alpha Co)$	0.1±0.1	70.7±0.6	29.1±0.6
					$(\alpha Fe)$	0.1±0.1	68.0±0.3	31.9±0.3
41	20	54	26	$Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce_2Co_7 + CeCo_3$	$Ce_2(Co,Fe)_{17}$	11.3±0.1	47.7±0.1	41.0±0.3
					$Ce_2Co_7$	22.6±0.2	56.4±0.3	21.0±0.1
					$CeCo_3$	25.4±0.1	56.8±0.1	17.8±0.1
42	20	76	4	$Ce_2Co_7 + CeCo_5 + Ce_5Co_{19}$	$CeCo_5$	15.8±0.1	78.5±0.1	5.8±0.2
					$Ce_5Co_{19}$	21.2±0.2	75.3±0.1	3.5±0.1
					$Ce_2Co_7$	22.2±0.1	73.4±0.2	4.4±0.2
43	20	77	3	$CeCo_5 + Ce_5Co_{19}$	$CeCo_5$	16.3±0.1	80.2±0.1	3.5±0.1
					$Ce_5Co_{19}$	21.1±0.2	76.5±0.3	2.4±0.2
46	2	11	87	$(\alpha Fe) + Ce_2(Co,Fe)_{17}$	$(\alpha Fe)$	0.2±0.1	11.6±0.1	88.3±0.2
44	2	13	85	$(\alpha Fe) + Ce_2(Co,Fe)_{17}$	$(\alpha Fe)$	0.2±0.1	13.6±0.2	86.2±0.1
45	2	15	83	$(\alpha Fe) + Ce_2(Co,Fe)_{17}$	$(\alpha Fe)$	0.2±0.1	15.6±0.1	84.2±0.1

На рисунке 3.43 б показана микроструктура образца № 38, свидетельствующая о существовании трехфазной области  $CeCo_5 + Ce_2(Co,Fe)_{17} + Ce_2Co_7$ . Темно-серые и серые зерна представляют собой фазы  $Ce_2(Co,Fe)_{17}$  и  $CeCo_5$ , соответственно. Светло-серые зерна соответствуют фазе  $Ce_2Co_7$  (рис. 3.43 б).

Существование трехфазной области  $Ce_2Co_7 + Ce_2(Co,Fe)_{17} + CeCo_3$  установлено преимущественно на основе результатов МСА и МРСА сплава №41, отожженного при 900 °С / 90 ч (таблица 3.30, рис 3.43 в). Микроструктура этого образца показывает наличие трех фаз: темно-серых зерен, серых и светло-серых зерен (рис. 3.43 в). Они соответствуют фазам  $Ce_2(Co,Fe)_{17}$ ,  $Ce_2Co_7$  и  $CeCo_3$ , соответственно.

Еще одна очень маленькая трехфазная область  $Ce_5Co_{19} + CeCo_5 + Ce_2Co_7$  образуется в системе Ce-Co-Fe при 900 °С. Ее наличие установлено по данным МСА и МРСА сплава № 42, который содержит три фазы:  $CeCo_5$  (темно-серые зерна) +  $Ce_5Co_{19}$  (серые зерна) +  $Ce_2Co_7$  (светло-серые зерна), рис. 3.43 г. Положение углов этой трехфазной области установлено методом МРСА путем измерения состава фаз (табл. 3.30).



Д

а – 20Ce-25Co-55Fe (№16), ×5000,  $Ce_2(Co,Fe)_{17}+CeCo_3+Ce(Co,Fe)_2$ ;

б – 15Ce-75Co-10Fe (№38), ×2000,  $Ce_2(Co,Fe)_{17}+CeCo_5+Ce_2Co_7$ ;

в – 20Ce-54Co-26Fe (№41), ×1000,  $Ce_2(Co,Fe)_{17}+Ce_2Co_7+CeCo_3$ ;

г – 20Ce-76Co-4Fe (№42), ×1000,  $CeCo_5+Ce_5Co_{19}+Ce_2Co_7$ ;

д – 2Ce-70Co-28Fe (№40), ×1000,  $(\alpha Fe)+(\alpha Co)+Ce_2(Co,Fe)_{17}$

Рисунок 3.43 – Микроструктура отожженных при 900 °С сплавов системы Ce-Co-Fe

Исследования фазовых равновесий в системе Ce-Co-Fe при температуре солидус показали, что между фазами  $\alpha\text{Co}$  и  $\gamma\text{Fe}$  существует непрерывный ГЦК твердый раствор ( $\alpha\text{Co}$ ,  $\gamma\text{Fe}$ ). Однако, при температуре 900 °С непрерывный ГЦК твердый раствор ( $\alpha\text{Co}$ ,  $\gamma\text{Fe}$ ) не наблюдается, поскольку ГЦК-фаза в ограничивающей бинарной системе Co-Fe превращается в ОЦК ( $\alpha\text{Fe}$ )-фазу при температуре 985 °С и 45 ат.% Co. Поэтому при 900 °С должна присутствовать двухфазная область ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) и трехфазная область ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ . Согласно результатам МСА и МРСА сплав № 31, отожженный при 900 °С, расположен в трехфазной области ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  (таблица 3.30, рис. 3.43 д. Микроструктура этого образца показывает наличие трех фаз: темно-серые зерна, серые и светлые зерна (рис. 3.43 д). Они соответствуют фазам ( $\alpha\text{Fe}$ ), ( $\alpha\text{Co}$ ) и  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ , соответственно.

Границы жидкой фазы определяли путем построения и обработки ряда пересекающихся политермических сечений, так чтобы каждый сплав находился по меньшей мере в двух из них. Политермические сечения построены на основе данных ДТА.

Таким образом, изотермическое сечение системы Ce-Co-Fe характеризуется наличием пяти трехфазных областей ( $\alpha\text{Fe}$ ) + ( $\alpha\text{Co}$ ) +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$ ,  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  +  $\text{CeCo}_5$  +  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{CeCo}_5$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{CeCo}_3$  и  $\text{CeCo}_3$  +  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  +  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  и соответствующих двухфазных областей.

### 3.2.6 Система Ce-Fe-Ni

Как было отмечено в Разделе 1, литературные данные о фазовых равновесиях в трехкомпонентной системе Ce-Fe-Ni ограничиваются одной работой [137], в которой представлен фрагмент изотермического сечения при температуре 750 °С на основе исследования 5 сплавов (рис. 1.20). Данные о фазовых равновесиях в системе Ce-Fe-Ni при кристаллизации полностью отсутствуют. Поэтому целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni при кристаллизации, а также при температурах 950 и 750 °С во всей области концентраций методами ДТА, МСА, РФА и МРСА.

Диаграмма состояния системы Ce-Fe-Ni изучена в данной работе при кристаллизации и при температурах 950 и 750 °С во всей области концентраций на литых и отожженных при 950 и 750 °С сплавах 46 различных составов методами ДТА, РФА, МСА и МРСА. Некоторые сплавы также отжигали при подсолидусных температурах 995, 990, 985, 850, 800 и 790 °С в течение 1-2 часов в установке ДТА (DSC LABSYS evo Setaram) в тигле из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в потоке аргона. Проекция поверхностей ликвидус и солидус, а

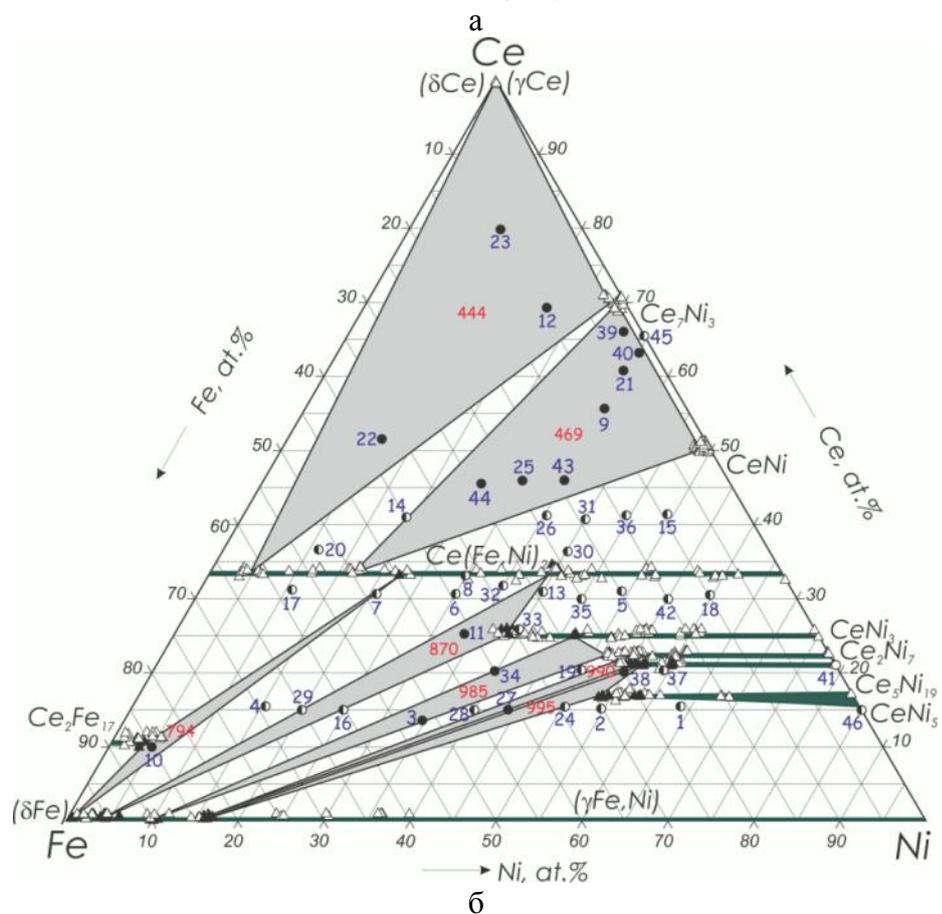
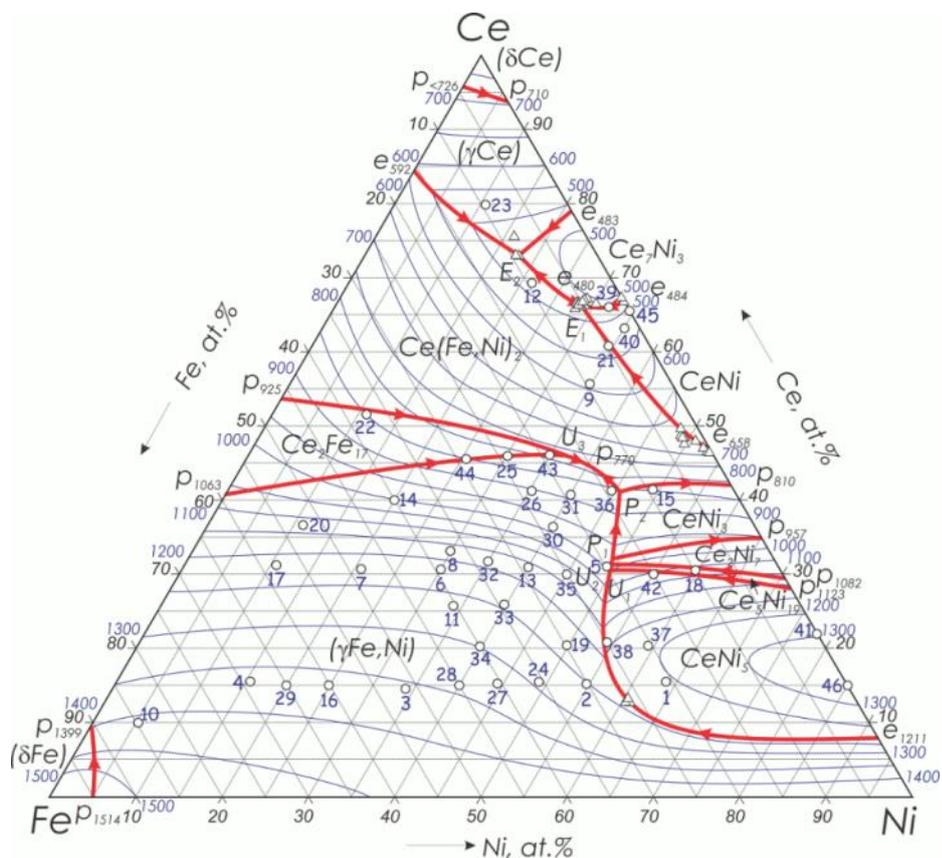
также диаграммы плавкости системы, построенные по результатам данного исследования, показаны на рисунке 3.44. Фазовый состав изученных сплавов и результаты МРСА представлены в таблицах 3.31 и 3.32, соответственно. Составы изученных образцов показаны на рис. 3.44 б. В таблице 3.32 средние значения ряда измерений для каждой фазы приведены со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рисунке 3.44 б показаны все измеренные значения. Микроструктуры некоторых литых и отожженных образцов показаны на рис. 3.45 и рис. 3.46, соответственно.

### 3.2.6.1 Твердые фазы ограничивающих двойных систем

Области гомогенности некоторых бинарных фаз глубоко уходят по концентрации в тройную систему Ce-Fe-Ni, образуя твердые растворы со значительными изменениями их параметров решетки. Расширение этих твердых растворов и конфигурации их областей гомогенности показаны в проекции поверхности солидус системы (рис. 3.44 б). Прежде чем обсуждать фазовые равновесия, рассмотрим области гомогенности фаз, которые являются одной из важнейших особенностей системы Ce-Co-Fe. Кристаллические структуры и параметры решетки фаз системы Ce-Ni-Fe представлены в табл. 3.33. Рентгенограммы некоторых литых сплавов показаны на рис. 3.47.

Изоструктурные фазы Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ) образуют непрерывный ряд твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  при температуре солидус. Это подтверждается отсутствием двух отдельных фаз  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  на микроструктурах рассмотренных сплавов. О существовании непрерывного ряда твердого раствора  $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Fe})_2$  между фазами Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  также сообщается в работах [41, 76, 137]. Область гомогенности фазы расположена на изоконцентрате 33,3 ат. % Ce вследствие взаимного замещения атомов Ni / Fe (таблица 3.32). Параметры решетки  $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Fe})_2$  увеличиваются с увеличением содержания Fe (табл. 3.33).

Среди бинарных соединений  $\text{CeNi}_3$  (собственный структурный тип  $\text{CeNi}_3$ ,  $hR36-R-3m$ ) имеет самую широкую область гомогенности при температуре солидус и согласно данным МРСА отожженного при подсолидусной температуре сплава № 11 растворяет до 35.4 ат. % Fe (таблица 3.32, рис. 3.46 г). Эта фаза расположена вдоль изоконцентраты 25 ат.% Ce и широко тянется в тройную системы, что отражает значительное взаимное замещение атомов Ni и Fe. Параметры решетки  $\text{CeNi}_3$ , полученные на образцах по обе стороны этой фазы, постепенно увеличиваются с увеличением содержанием Fe (табл. 3.33).



○ – состав сплавов, ● – двухфазный образец, ● – трехфазный образец,

Δ и ▲ – данные МРСА литых и отожженных сплавов соответственно

Рисунок 3.44 – Проекция поверхностей ликвидус (а), солидус (б) и диаграммы плавкости (в) системы Ce-Fe-Ni по результатам данного исследования

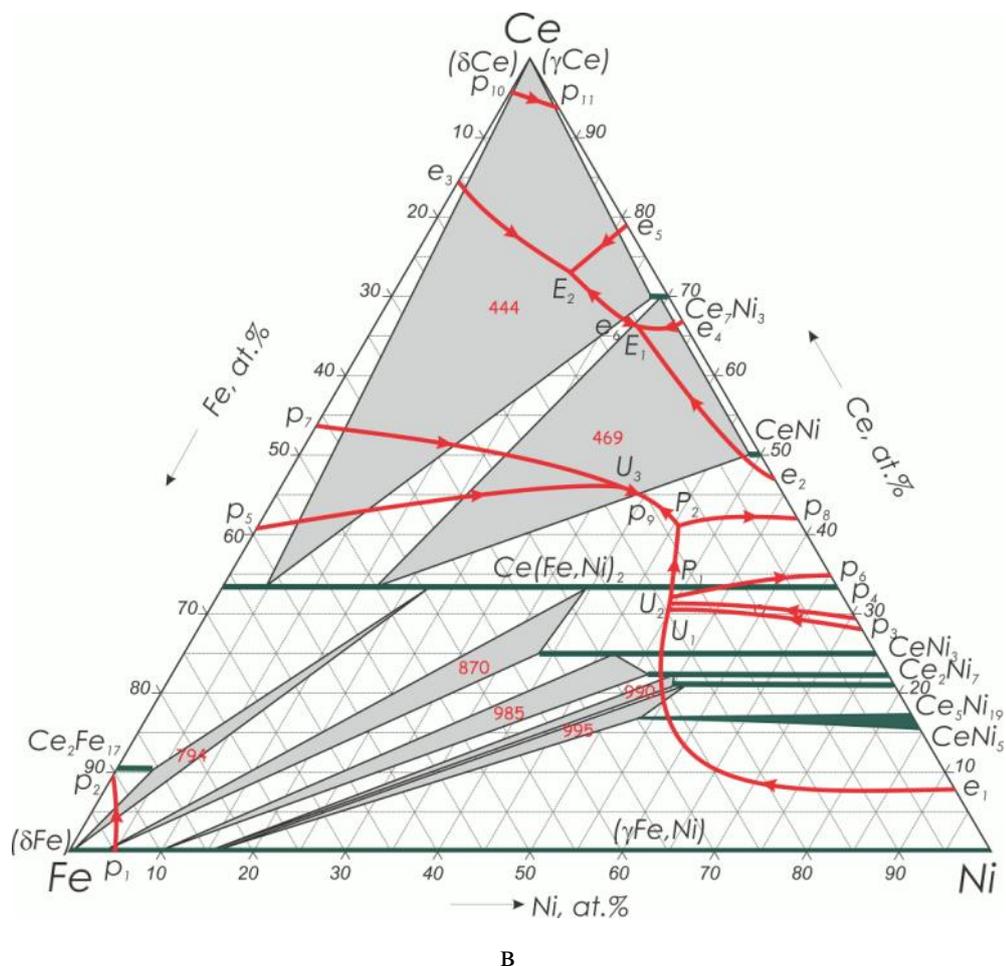


Рисунок 3.44 – Продолжение

Согласно данным МРСА сплава №38, отожженного при подсолидусной температуре, растворимость Fe в CeNi<sub>5</sub> составляет 29.4 ат.% (таблица 3.32, рис. 3.33 а). Это согласуется с данными [16], область гомогенности CeFe<sub>x</sub>Ni<sub>5-x</sub> составляет 0 ≤ x ≤ 1.75. Растворимость Fe в Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> и Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> при температуре солидус достигает 23.4 и 25.6 ат.%, соответственно, согласно данным МРСА сплавов №27 и №№ 3, 34, отожженных при подсолидусной температуре (таблица 3.32, рис. 3.33 б, в). Области гомогенности остальных фаз существенно меньше. Растворимость Fe в CeNi и Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> не превышает 2 ат.%. Растворимость Ni в Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> согласно данным МРСА сплава № 10, отожженного при подсолидусной температуре, не превышает 3.6 ат.% (таблица 3.32, рис. 3.33 д). Тройных соединений в системе Ce-Ni-Fe не обнаружено. Максимальная растворимость церия в (γNi,Fe)-фазе определена как менее 1 ат.% (таблицу 3.32).

Таблица 3.31 – Фазовый состав изученных сплавов системы Ce-Fe-Ni и температуры фазовых превращений при кристаллизации

Сплав, ат.%				Температура ликвидус, °С	Температура солидус, °С	Путь кристаллизации	Фазовый состав при температуре солидус
№	Ce	Fe	Ni				
1	2	3	4	5	6	7	8
1	15	20	65	1226↓ <sup>1</sup>	1177	L → <b>CeNi<sub>5</sub></b> <sup>2</sup> → эвтектика (CeNi <sub>5</sub> + (γFe,Ni)*)	(γFe,Ni)* + CeNi <sub>5</sub>
2	15	30	55	1262	1059	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*3</sup> → CeNi <sub>5</sub> → Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub> → Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	(γFe,Ni)* + CeNi <sub>5</sub>
3	15	50	35	1353↓	985	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> → CeNi <sub>3</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	(γFe,Ni)* + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + CeNi <sub>3</sub>
4	15	70	15	1362↓	770	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi	(γFe,Ni)* + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
5	30	20	50	1002	-	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> → CeNi <sub>3</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi → эвтектика(Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
6	30	40	30	1234↓	778	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi	(γFe,Ni)* + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
7	30	50	20	1236↓	792	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi	(γFe,Ni) + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
8	33	37	30	1182	780	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce(Fe,Ni) → CeNi	(γFe,Ni)* + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
9	55	10	35	600	469	L → <b>Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub></b> → CeNi → Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> → эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> +CeNi)	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> + CeNi + Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>
10	10	85	5	1434↓	794	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi	(γFe,Ni)* + Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
11	25	40	35	1284↓	870	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → CeNi <sub>3</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi → эвтектика (CeNi+Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> )	(γFe,Ni)* + CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
12	70	10	20	472	444	L → <b>Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub></b> → Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> → эвтектика ((γCe)+Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> +Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> )	(γCe) + Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
13	30	30	40	1190	841	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → CeNi <sub>3</sub> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi → эвтектика (CeNi+Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> )	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
14	40	40	20	962	469	L → (γ <b>Fe,Ni</b> ) <sup>*</sup> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi → Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> → эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi+Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> )	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> + CeNi + Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>
15	40	10	50	881	648	L → <b>CeNi<sub>3</sub></b> → Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> → CeNi → эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> + CeNi

Таблица 3.31 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
16	15	60	25	1359↓	872	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{CeNi}_3$
17	30	60	10	1233	865	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3$	$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
18	30	10	60	1070↓	-	$L \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$\text{CeNi}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
19	20	30	50	1238↓	986	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$
20	35	55	10	1167	480	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
21	60	5	35	554	470	$L \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni} \rightarrow \text{эвтектика } (\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3)$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
22	50	40	10	877↓	444	$L \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3 \rightarrow$ $\text{эвтектика } ((\gamma\text{Ce}) + \text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3)$	$(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
23	80	10	10	517	444	$L \rightarrow (\gamma\text{Ce}) \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3 \rightarrow \text{эвтектика } ((\gamma\text{Ce}) + \text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3)$	$(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
24	15	35	50	1290↓	1050	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{CeNi}_5$
25	45	25	30	-	471	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
26	40	25	35	-	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$
27	15	40	45	1295	990	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$
28	15	45	40	1340	988	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$
29	15	65	20	1365	845	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
30	35	25	40	-	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow$ $\text{эвтектика } (\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi})$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$
31	40	20	40	860	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow$ $\text{эвтектика } (\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi})$	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$
32	30	35	35	1238↓	811	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
33	25	35	40	1252↓	941	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow$ $\text{эвтектика } (\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi})$	$\text{CeNi}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$

Таблица 3.31 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8
34	20	40	40	1305↓	985	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi}$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{CeNi}_3$
35	30	25	45	1096↓	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow$ эвтектика( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$ )	$\text{CeNi}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
36	40	15	45	846	-	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow$ эвтектика( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$ )	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$
37	20	20	60	1241↓	997	$L \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2$	$\text{CeNi}_5 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$
38	20	25	55	1212↓	990	$L \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2$	$(\gamma\text{Fe,Ni})^* + \text{CeNi}_5 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$
39	66	2	32	487	469	$L \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3 \rightarrow$ эвтектика ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ )	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
40	63	2	35	519↓	-	$L \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow \text{Ce}_7\text{Ni}_3 \rightarrow$ эвтектика ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ )	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
42	30	15	55	1056	-	$L \rightarrow \text{CeNi}_5 \rightarrow \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} \rightarrow \text{Ce}_2\text{Ni}_7 \rightarrow \text{CeNi}_3 \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow$ эвтектика ( $(\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi})$ )	$\text{CeNi}_3 + \text{Ce(Fe,Ni)}_2$
43	45	20	35	-	470	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ )	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$
44	45	30	25	-	468	$L \rightarrow (\gamma\text{Fe,Ni})^* \rightarrow \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} \rightarrow \text{Ce(Fe,Ni)}_2 \rightarrow \text{CeNi} \rightarrow$ эвтектика ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ )	$\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$

<sup>1</sup> ↓ – Данные ДТА при охлаждении.

<sup>2</sup> Жирным шрифтом показана первичная фаза.

<sup>3</sup>  $(\gamma\text{Fe,Ni})^*$  – фаза  $(\gamma\text{Fe,Ni})$  превращенная в  $(\alpha\text{Fe})$  в процессе охлаждения.

Таблица 3.32 – Состав фаз системы по данным МРСА

№	Состав сплава, % (ат.)						Термо- обработка	Данные МРСА, ат. %			
	номинальный			измеренный				Фаза	Ce	Fe	Ni
	Ce	Fe	Ni	Ce	Fe	Ni					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	15	20	65	15.5	20.8	63.7	литой	CeNi <sub>5</sub>	16.9±0.1	15.0±0.3	68.1±0.4
								(γFe,Ni)*	1.03	59.59	39.38
								эвтектика (γFe,Ni)+CeNi <sub>5</sub> )	12.9±0.2	26.6±0.2	60.5±0.2
2	15	30	55	15.2	30.2	54.6	литой	(γFe,Ni)*	1.0±0.1	62.8±0.1	36.2±0.1
								CeNi <sub>5</sub>	17.0±0.1	23.0±0.7	60.0±0.7
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.6	19.4	59.0
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.3	20.7	57.0
3	15	50	35	14.5	51.4	34.0	литой	(γFe,Ni)*	0.7	82.6	16.7
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.0	24.8	53.2
								CeNi <sub>3</sub>	24.8	31.1	44.1
			950°C	13.4	52.0	34.7	950°C	(γFe,Ni)*	0.5±0.2	89.3±0.3	10.2±0.1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.6±0.1	25.6±0.2	51.8±0.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.4±0.2	28.0±0.2	46.6±0.1
4	15	70	15	15.4	69.0	15.6	литой	(γFe,Ni,)*	0.86	94.37	4.77
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.3	43.4	23.3
5	30	20	50	31.1	19.7	49.2	литой	CeNi <sub>3</sub>	25.8±0.1	26.3±0.1	47.9±0.2
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	34.1±0.2	15.2±0.3	50.7±0.1
								CeNi	49.7±0.1	0.4±0.1	49.9±0.1
								ЭВТЕКТИКА (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	46.7±0.2	0.7±0.2	52.6±0.2
6	30	40	30	30.7	39.4	29.9	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.4±0.5	35.8±0.8	30.9±0.4
								CeNi	50.3±0.2	1.5±0.1	48.3±0.2
7	30	50	20	30.7	48.5	20.8	литой	(γFe,Ni)*	1.0±0.1	96.3±0.1	2.7±0.1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub>	11.1±0.2	85.4±0.1	3.5±0.1
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.9±0.1	45.3±0.5	20.8±0.6
								CeNi	50.6±0.2	1.8±0.1	47.6±0.2
8	33	37	30	-	-	-	литой	CeNi	50.4±0.3	1.2±0.2	48.4±0.1

Таблица 3.32 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
9	55	10	35	55.7	9.5	34.7	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	34.3±0.1	48.5±0.0	17.2±0.1
								CeNi	51.1±0.2	0.5±0.1	48.4±0.2
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	69.1	0.8	30.1
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	66.6	3.3	30.1
10	10	85	5	9.9	84.7	5.3	литой	(γFe,Ni)*	0.4±0.1	97.5±0.1	2.1±0.1
								Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	11.0±0.4	86.7±0.7	2.3±0.3
				9.8	85.3	5.0	750°C	(γFe,Ni)*	0.5±0.1	99.0±0.1	0.5±0.1
								Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	10.4±0.4	86.0±0.6	3.6±0.2
11	25	40	35	25.8	39.6	34.6	литой	(γFe,Ni)*	1.0	89.9	9.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.4±0.1	32.7±0.6	41.9±0.6
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.0	23.5	43.5
								эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	49.4±0.2	2.3±0.1	48.3±0.2
				25.3	40.3	34.4	850°C	(γFe,Ni)*	0.8±0.2	95.0±0.3	4.2±0.3
								CeNi <sub>3</sub>	26.1±0.1	35.4±0.4	35.5±0.5
12	70	10	20	69.2	9.5	21.3	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.9±0.1	60.5±0.4	5.6±0.3
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.8±0.3	1.8±0.1	27.4±0.4
								эвтектика ((γCe)+ Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> +Ce(Fe,Ni))	73.1±0.1	4.3±0.2	17.6±0.2
13	30	30	40	31.0	29.0	40.0	литой	CeNi <sub>3</sub>	25.5	35.1	39.4
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.8	24.8	41.4
								CeNi	50.0±0.1	0.8±0.1	49.2±0.1
								эвтектика (CeNi+Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> )	48.5	2.3	49.2
14	40	40	20	41.0	40.0	19.0	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.7±0.1	54.4±0.1	11.8±0.1
								CeNi	50.4	1.4	48.2
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	69.7±0.6	1.2±0.4	29.2±0.4
15	40	10	50	41.4	9.4	49.2	литой	CeNi <sub>3</sub>	25.7±0.1	33.8±0.1	40.5±0.1
								Ce <sub>2</sub> (Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.1	16.4	50.5
								эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	48.1	1.0	50.9

Таблица 3.32 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
16	15	60	25	15.0	60.2	24.7	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.8±0.2	89.4±0.3	9.8±0.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.1	36.4	38.5
			-	-	-	850°C	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.8	93.4	5.8	
							CeNi <sub>3</sub>	25.6	35.4	39.0	
17	31	59	10	31.3	58.0	10.7	литой	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	10.3	88.1	1.6
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.8	57.2	9.0
18	30	10	60	30.8	9.6	59.6	литой	Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.4±0.1	17.7±0.2	60.9±0.1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.9±0.1	16.7±0.2	60.5±0.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.8±0.2	13.5±0.3	60.7±0.3
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.4±0.3	9.2±0.6	57.5±0.9
19	20	30	50	20.4	29.9	49.7	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	1.0	75.0	24.0
								CeNi <sub>5</sub>	17.1±0.1	27.2±0.3	55.7±0.2
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.8	24.2	54.0
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.9	25.5	51.6
				-	-	-	985°C	CeNi <sub>3</sub>	25.0±0.2	23.4±0.5	51.6±0.4
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.0±0.1	15.0±0.1	52.0±0.1
								( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.7±0.3	83.6±0.3	15.7±0.1
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.7	22.9	54.4								
20	35	55	10	36.7	52.2	11.1	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	1.0	98.1	0.9
								Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	11.6±0.2	87.1±0.4	1.3±0.2
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.4±0.1	60.4±0.1	6.2±0.1
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	69.3±0.1	1.6±0.2	29.1±0.1
21	60	5	35	60.8	4.7	34.5	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.9	50.2	15.9
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.5±0.2	0.2±0.3	29.3±0.2
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> +Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	67.0±0.1	4.4±0.1	28.6±0.1
22	50	40	10	51.6	37.4	11.0	литой	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	12.0	87.1	0.9
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.6±0.3	62.7±0.3	3.7±0.1
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.9	2.0	27.1
23	80	10	10	79.7	9.6	10.7	литой	( $\gamma$ Ce)	99.8±0.2	0.1±0.1	0.1±0.1
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.9	61.9	4.2
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.8±0.2	1.9±0.1	27.3±0.3
								эвтектика (( $\gamma$ Ce)+Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> +CeNi)	75.6	8.3	16.1

Таблица 3.32 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12				
24	15	35	50	15.4	35.6	49.0	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	1.0±0.1	69.0±0.1	30.0±0.2				
								CeNi <sub>5</sub>	17.0±0.4	27.0±0.5	56.0±0.5				
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.5	25.1	53.4				
								15.4	34.4	50.2	990°C	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.5±0.1	83.1±0.5	16.4±0.4
				CeNi <sub>5</sub>	16.8±0.1	29.0±0.4	54.2±0.2								
25	45	25	30	46.0	23.9	30.1	литой	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	12.3±0.3	83.7±0.5	4.0±0.4				
								Ce <sub>2</sub> (Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.9±0.2	49.3±0.6	16.8±0.4				
								CeNi	51.2	0.4	48.4				
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	69.6±0.1	1.1±0.6	29.3±0.6				
26	40	25	35	41.3	23.3	35.4	литой	Ce <sub>2</sub> (Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.8	40.0	26.2				
								CeNi	50.4±0.4	0.7±0.5	48.9±0.2				
27	15	40	45	15.3	40.4	44.3	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.8±0.1	74.4±0.2	24.8±0.1				
								CeNi <sub>5</sub>	17.0±0.1	26.3±0.3	56.6±0.2				
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.5±0.1	24.8±0.7	52.7±0.5				
								15.0	41.0	44.0	988°C	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.5±0.1	84.3±0.1	15.2±0.1
				Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.3±0.1	23.4±0.4	55.3±0.4								
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.5±0.1	22.8±0.1	54.7±0.1												
30	35	25	40	36.4	23.4	40.2	литой	CeNi <sub>3</sub>	25.8	37.5	36.7				
								Ce <sub>2</sub> (Fe,Ni) <sub>2</sub>	32.9±0.3	31.0±0.3	36.1±0.1				
								CeNi	50.4±0.4	0.6±0.6	49.0±0.2				
31	40	20	40	40.8	19.2	40.0	литой	Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	34.1	32.2	33.7				
								CeNi	51.1±0.1	0.1±0.1	48.9±0.1				
32	30	35	35	31.7	33.3	35.0	литой	Ce <sub>2</sub> (Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.7	27.9	38.4				
								CeNi	50.2±0.2	0.4±0.4	49.4±0.2				
33	25	35	40	25.9	34.4	39.8	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	1.0	87.5	11.5				
								CeNi <sub>3</sub>	25.6±0.2	34.4±0.4	40.0±0.6				
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	30.0	26.2	40.8				
								эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	48.0±0.3	2.5±0.2	49.5±0.2				

Таблица 3.32 – Продолжение

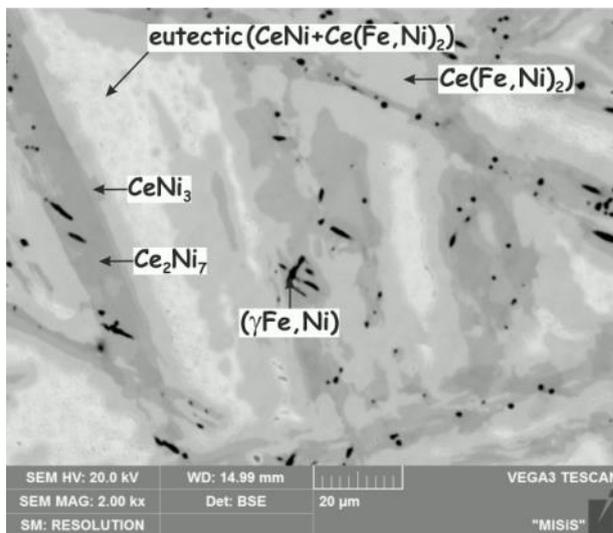
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
34	20	40	40	20.3	40	39.7	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.7±0.2	84.2±0.8	15.2±0.6
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.8	25.5	51.7
								CeNi <sub>3</sub>	25.0±0.3	33.0±0.3	42.0±0.4
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.3±0.4	22.1±0.7	46.6±0.9
36	40	15	45	41.3	14.2	44.5	литой	( $\gamma$ Fe,Ni)*	1.0±0.1	94.5±0.1	4.0±0.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.5	36.8	37.7
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.4±0.2	25.8±0.4	40.8±0.2
								CeNi	50.5±0.2	0.4±0.1	49.1±0.1
37	20	20	60	20.4	20.4	59.2	литой	CeNi <sub>5</sub>	17.2±0.1	23.9±0.2	58.9±0.3
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.1±0.3	19.9±0.6	59.1±0.4
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.6±0.1	18.0±0.1	59.4±0.1
								CeNi <sub>3</sub>	25.6±0.2	15.4±0.3	59.0±0.1
				20.4	20.2	59.4	990°C	CeNi <sub>5</sub>	17.1±0.1	24.8±0.2	58.1±0.3
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.2±0.1	18.7±0.1	60.1±0.1
38	20	25	55	20.7	25.2	54.1	литой	CeNi <sub>5</sub>	17.2±0.4	30.3±0.4	52.5±0.1
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21.6±0.1	24.6±0.1	53.8±0.2
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.7±0.1	22.6±0.4	54.7±0.4
								CeNi <sub>3</sub>	25.7±0.2	19.1±0.3	55.2±0.1
				20.3	25.0	54.7	990°C	( $\gamma$ Fe,Ni)*	0.7±0.1	83.1±0.3	16.1±0.2
								CeNi <sub>5</sub>	16.8±0.1	29.4±0.3	53.8±0.2
39	65	2	33	66.0	2.0	32.0	литой	CeNi	51.2±0.3	0.1±0.1	48.4±0.1
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.4±0.5	0.4±0.3	29.2±0.5
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	66.5±0.2	5.3±0.2	28.2±0.2
40	63	2	35	63.1	1.7	35.2	литой	CeNi	50.7±0.4	0.1±0.1	49.2±0.4
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	70.5±0.1	0.2±0.2	29.3±0.1
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	66.7±0.1	5.4±0.1	27.8±0.1
								CeNi <sub>2</sub>	32.4	-	67.6
42	30	15	55	-	-	-	литой	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22.7±0.2	24.3±0.5	53.0±0.3
								CeNi <sub>3</sub>	25.8±0.1	19.9±0.4	54.3±0.4
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.2±0.3	6.0±0.9	60.8±0.8
								эвтектика (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	46.8±0.1	0.55±0.0	52.7±0.1

Таблица 3.32 – Продолжение

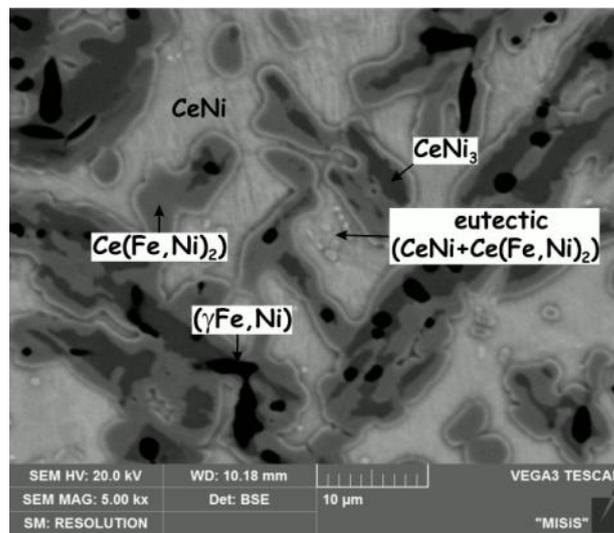
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
43	45	20	35	45.9	19.1	35.0	литой	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	11.3±0.1	83.3±0.2	5.4±0.1
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33.7	41.3	23.0
								CeNi	50.7±0.2	0.6±0.1	48.7±0.3
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	66.4	5.52	28.1
44	45	30	25	45.6	29	25.4	литой	(γFe,Ni)*	1.0±0.1	97.6±0.2	1.4±0.1
								Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	11.3±0.1	85.9±0.1	2.7±0.1
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	34.2	53.4	12.4
								CeNi	51.0	0.7	48.3
								Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	69.1	1.5	29.4
								эвтектика (Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub> + (Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub> +CeNi)	66.9	4.7	28.4

### 3.2.6.2 Поверхность ликвидус

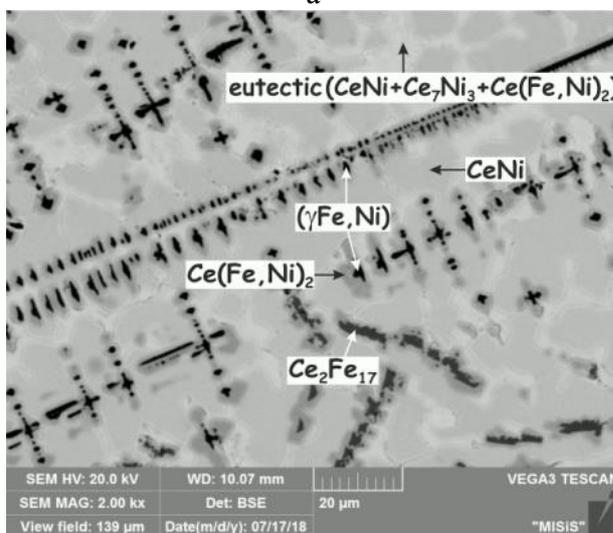
Проекция поверхности ликвидус, построенная по результатам данного исследования, которая показана на рис. 3.44 а, характеризуется наличием полей первичной кристаллизации фаз на основе компонентов (γFe,Ni), (δFe), (δCe), (γCe) и бинарных фаз Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>, CeNi<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, CeNi<sub>3</sub>, CeNi, Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> и Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, разделенных соответствующими моновариантными кривыми и участвующими в семи четырехфазных инвариантных равновесиях. Два четырехфазных инвариантных равновесия эвтектического типа, два перитертического типа, а остальные – переходного типа. Фаза (γFe,Ni) определяет характер фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni, область ее первичной кристаллизации занимает наибольшую часть поверхности ликвидус (рис. 3.44 а) и граничит с полями первичной кристаллизации большинства фаз (δFe), Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, CeNi<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, CeNi<sub>3</sub> и Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>. Поле первичной кристаллизации фазы Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> также достаточно широкое. Поля первичной кристаллизации других фаз меньше. Положение моновариантных кривых и инвариантных точек установлено главным образом по результатам микроструктурного анализа литых сплавов (рис. 3.45).



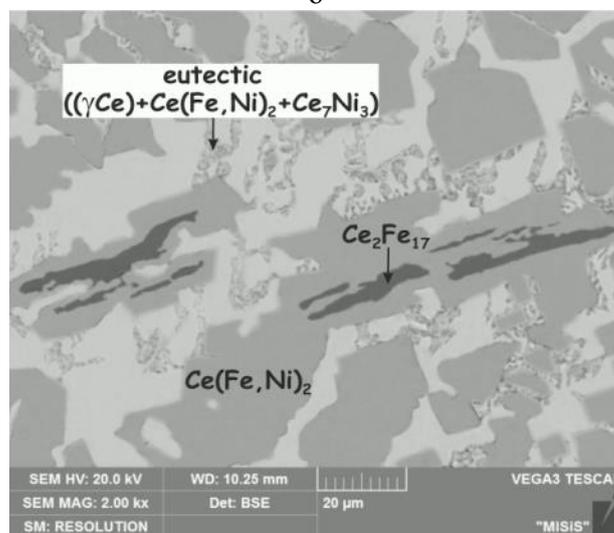
а



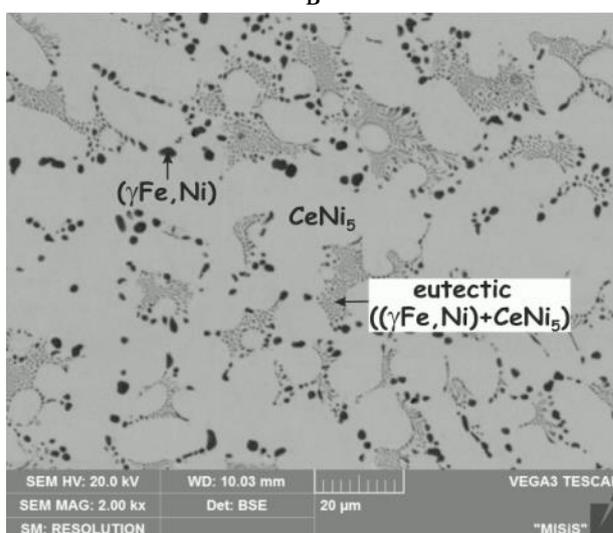
б



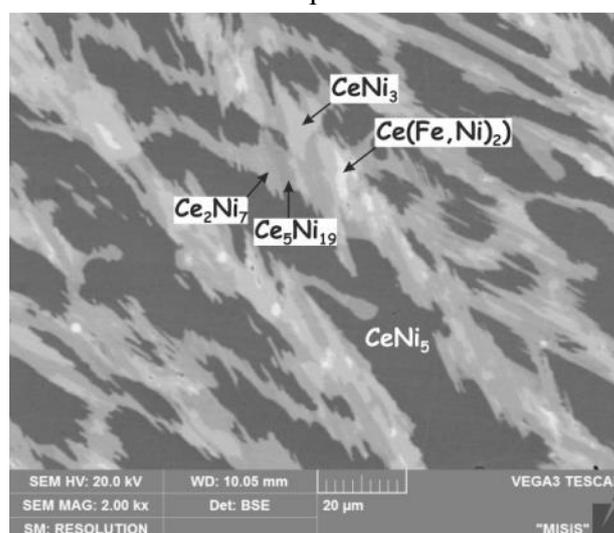
в



г

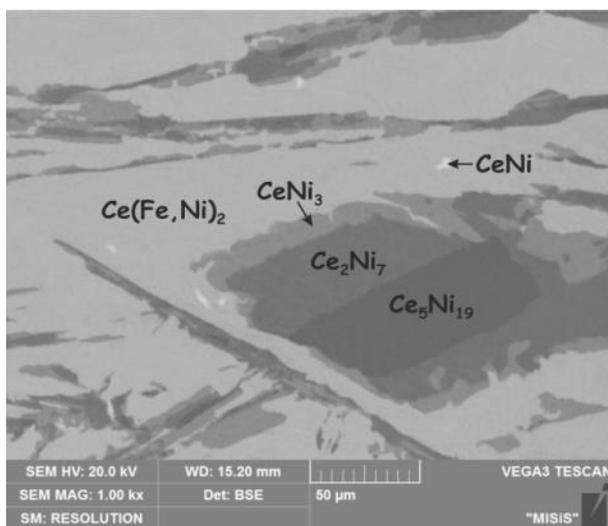


д

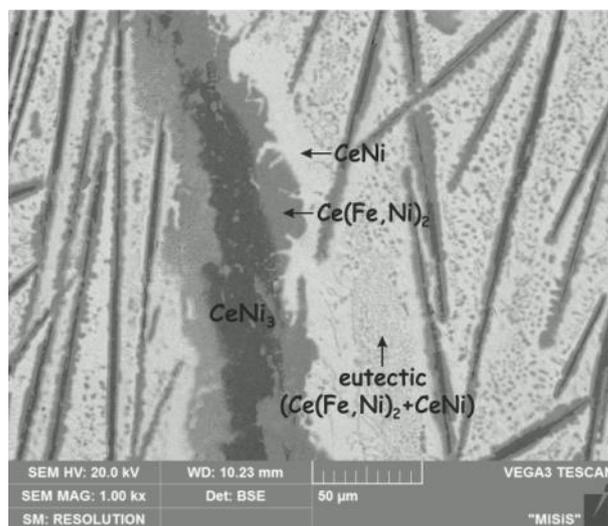


е

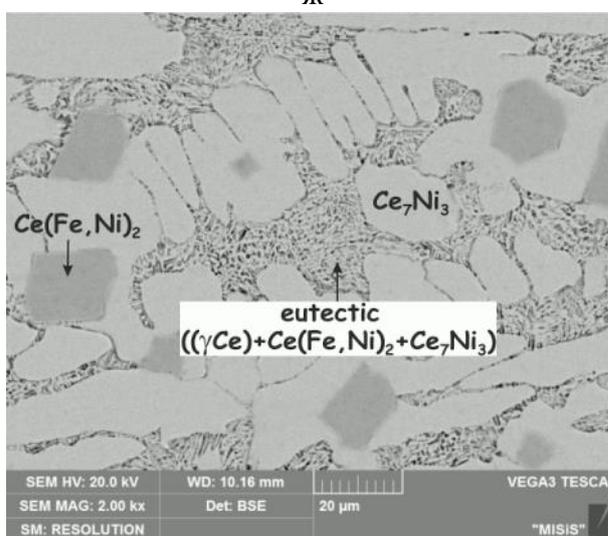
а – 30Ce-20Fe-50Ni (№5), ×2000, б – 40Ce-15Fe-45Ni (№36), ×2000;  
 в – 45Ce-20Fe-35Ni (№43), ×2000; г – 50Ce-40Fe-10Ni (№22), ×2000;  
 д – 15Ce-20Fe-65Ni (№1), ×2000; е – 20Ce-25Fe-55Ni (№38), ×2000;  
 Рисунок 3.45 – Микроструктуры литых сплавов системы Ce-Fe-Ni



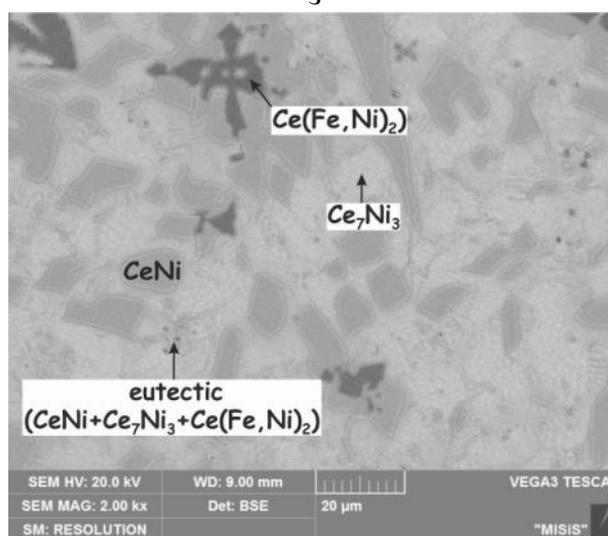
Ж



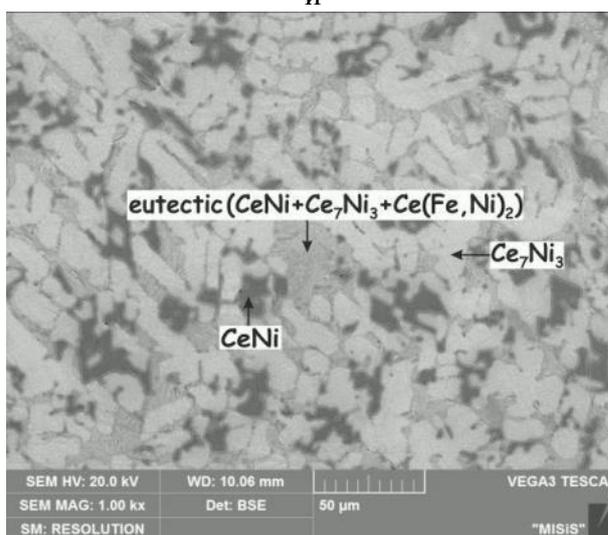
З



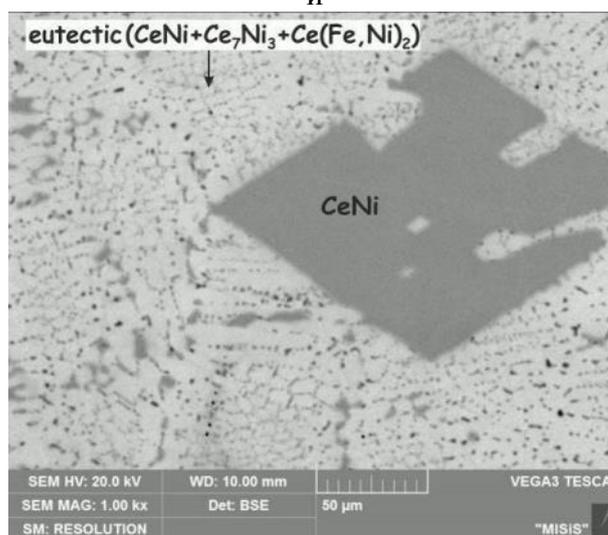
И



Й



К



Л

Ж – 30Ce-10Fe-60Ni (№18), ×1000; З – 40Ce-10Fe-50Ni (№15), ×1000;  
 И – 70Ce-10Fe-20Ni (№12), ×2000; Й – 60Ce-5Fe-35Ni (№21), ×2000;  
 Л – 66Ce-2Fe-32Ni (№39), ×1000; л – 64Ce-2Fe-34Ni (№40), ×1000

Рисунок 3.45 – Продолжение

Анализ микроструктуры литых образцов показал, что большинство исследованных сплавов расположены в области первичной кристаллизации фазы ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) (рис. 3.45 а-в). Микроструктура сплавов № 5 и №, 36 (рис. 3.45 а, б) демонстрирует очень малое количество первичной фазы ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) (черные зерна). Путь кристаллизации в сплаве № 5 довольно сложный: после первичной кристаллизации фазы ( $\gamma\text{Fe, Ni}$ ) (черные зерна), фазы  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (темно-серые зерна),  $\text{CeNi}_3$  (серые зерна) и  $\text{Ce(Fe,Ni)}_2$  (светло-серые зерна) кристаллизуются по перитектической реакции, затем кристаллизуется фаза  $\text{CeNi}$  (белые зерна), и заканчивается кристаллизация образованием эвтектики ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$ ) (рис. 3.45 а).

Кристаллизация сплава № 36, которая начинается образованием ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы (черные зерна), продолжается образованием фазы  $\text{CeNi}_3$  (серые зерна) вокруг первичных зерен, затем образуется фаза Лавеса  $\text{Ce(Fe,Ni)}_2$  (светло-серая) по перитектической реакции, а затем образуется фаза  $\text{CeNi}$  (светлая матрица) и заканчивается кристаллизация образованием эвтектики ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi}$ ) (рис. 3.45 б). Небольшое количество первичных ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) зерен в этом сплаве указывает на то, что моновариантная кривая  $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{Ce(Fe,Ni)}_2$  ( $P_2U_3$ ) расположена очень близко к составу сплава №36. Эта моновариантная кривая имеет седловинную точку минимума, соответствующую минимуму температуры на линейчатой поверхности солидус двухфазной области ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) +  $\text{Ce(Fe,Ni)}_2$  при 770 °С согласно данным ДТА двухфазных ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) +  $\text{Ce(Fe,Ni)}_2$  сплавов №№ 4, 6, 8 (таблица 3.31).

Некоторое внимание следует сосредоточить на микроструктуре образцов №№ 25, 43, 44 (рис. 3.45 в). Возникает вопрос относительно первичной фазы в этих сплавах - это либо фаза ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) (черные дендриты), либо фаза  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  (темно-серые зерна). И ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  выглядят как первичные. Однако, первичной фазой в этом сплаве все же является ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фаза, затем после первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фаза жидкость обогащается церием и кристаллизуется фаза  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , которая также выглядит как первичная. Это указывает на то, что эти сплавы расположены практически на моновариантной кривой  $L + (\gamma\text{Fe,Ni}) \rightleftharpoons \text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  ( $p_5U_4$ ) совместной кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ . Это позволило с очень точно определить положение поля первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ )-фазы. В сплаве № 43 после кристаллизации фаз ( $\gamma\text{Fe,Ni}$ ) и  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  кристаллизуются фазы  $\text{Ce(Fe,Ni)}_2$  (серые зерна) и  $\text{CeNi}$  (светло-серые зерна), а заканчивается кристаллизация образованием тройной эвтектики ( $\text{Ce(Fe,Ni)}_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ ) (рис. 3.45 в).

Таблица 3.33 – Кристаллическая структура и параметры решетки фаз системы Ce-Fe-Ni

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Сплав	Ссылка
1	2	3	4	5
( $\delta$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.9315$	при >1394 °C	[24]
( $\gamma$ Fe)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.6467$	при 915 °C	[24]
( $\alpha$ Fe)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 2.8665$	при 25 °C	[24]
		$a = 2.870(1)$	30Ce-60Fe-10Ni (№17), литой	ДР
		$a = 2.870(1)$	15Ce-50Fe-35Ni (№3), литой	ДР
		$a = 2.870(1)$	15Ce-40Fe-45Ni (№27), 950°C	ДР
( $\epsilon$ Fe)	Mg, <i>hP2-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 2.468, c = 3.96$	при 25 °C, >13 ГПа	[24]
(Ni)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.5240$	при 25 °C	[24]
( $\gamma$ Fe,Ni)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 3.5750$	50 ат.% Ni	[5]
		$a = 3.601(1)$	15Ce-50Fe-35Ni (№3), 950°C	ДР
( $\delta$ Ce)	W, <i>cI2-Im-3m</i>	$a = 4,12$	при >726 °C	[24]
( $\gamma$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 5,1610$	при >61 °C	[24]
( $\beta$ Ce)	$\alpha$ La, <i>hP4-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 3,6810, c = 11,857$	при 25 °C	[24]
( $\alpha$ Ce)	Cu, <i>cF4-Fm-3m</i>	$a = 4,85$	при <-177 °C	[24]
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> ht	Zn <sub>17</sub> Th <sub>2</sub> , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.485, c = 12.433$	-	[41]
		$a = 8.496, c = 12.414$	-	[45]
		$a = 8.482(2), c = 12.410(5)$	89Fe-11Ce, 1050 °C, 40 ч	ДР
		$a = 8.491(1), c = 12.409(3)$	30Ce-60Fe-10Ni (№17), литой	ДР
Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> rt	Th <sub>2</sub> Ni <sub>17</sub> , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8.49, c = 8.281$	-	[6]
CeNi <sub>5</sub>	CaCu <sub>5</sub> , <i>hP6-P6/mmm</i>	$a = 4.86, c = 3.996$	-	[15]
		$a = 4.9197, c = 4.029$	15.2 ат.% Ce	[120]
		$a = 4.877(1), c = 3.993(1)$	20.8Ce-79.2Ni (№41), литой	ДР
		$a = 4.949, c = 4.045$	15Ce-40Fe-45Ni (№27), 950°C	ДР
Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	Ce <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> , <i>hR72-R-3m</i>	$a = 4.924(1), c = 48.418(5)$	20.8Ce-79.2Ni (№41), литой	ДР
		$a = 4.990, c = 49.167$	30Ce-10Fe-60Ni (№18), литой	ДР
		$a = 4.983(1), c = 49.05(1)$	15Ce-40Fe-45Ni (#27), 950°C	ДР

Таблица 3.33 – Продолжение

1	2	3	4	5
Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> <i>hP36-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4.905, c = 24.38$	-	[175]
		$a = 4.927, c = 24.45$	-	[6]
		$a = 4.928(1), c = 24.46(1)$	20.8Ce-79.2Ni (№41), литой	ДР
		$a = 4.989(1), c = 24.93(1)$	15Ce-50Fe-35Ni (№3), литой	ДР
		$a = 5.004(1), c = 24.635(6)$	15Ce-50Fe-35Ni (#3), 950°C	ДР
CeNi <sub>3</sub>	CeNi <sub>3</sub> <i>hP24-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 4.960, c = 16.56$	-	[6]
		$a = 4.948, c = 16.48$	20.8Ce-79.2Ni (№41), литой	ДР
		$a = 5.030(1), c = 16.616(3)$	25Ce-35Fe-40Ni (№33), литой	ДР
		$a = 5.020(1), c = 16.608(4)$	15Ce-50Fe-35Ni (№3), литой	ДР
		$a = 5.001(1), c = 16.589(4)$	30Ce-10Fe-60Ni (№18), литой	ДР
		$a = 5.028(2), c = 16.59(2)$	15Ce-50Fe-35Ni (#3), 950°C	ДР
CeFe <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.296$	-	[42]
		$a = 7.295$	66.6Fe-33.4Ce, 900 °C, 40 ч	ДР
CeNi <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.2238$	-	[112]
		$a = 7.215(1)$	20.8Ce-70.2Ni (№41), литой	ДР
Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	MgCu <sub>2</sub> , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.230(1)$	30Ce-10Fe-60Ni (№18), литой	ДР
		$a = 7.237(1)$	15Ce-50Fe-35Ni (№3), литой	ДР
		$a = 7.239(1)$	25Ce-35Fe-40Ni (№33), литой	ДР
		$a = 7.250$	15Ce-40Fe-45Ni (№27), литой	ДР
		$a = 7.290(1)$	30Ce-60Fe-10Ni (№17), литой	ДР
CeNi	TII, <i>oS8-Cmcm</i>	$a = 3.788, b = 10.556,$ $c = 4.366$	-	[22]
Ce <sub>7</sub> Ni <sub>3</sub>	Th <sub>7</sub> Fe <sub>3</sub> , <i>hP20-P6<sub>3</sub>mc</i>	$a = 9.926, c = 6.311$	-	[97]

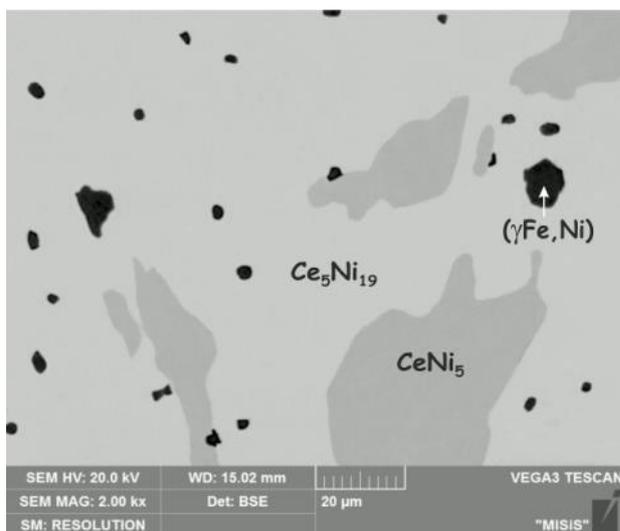
Только сплав № 22 (рис. 3.45 г) находится в области первичной кристаллизации фазы Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>. После первичной кристаллизации фазы Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (темно-серые зерна) в этом сплаве кристаллизуется фаза Лавеса Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> (серые зерна) по перитектической реакции, затем кристаллизуется фаза Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> (светло-серые зерна), а в конце образуется тройная эвтектика (( $\gamma$ Ce) + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> + Ce<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>) (рис. 3.45 г). Небольшое количество первичных зерен Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> в этом сплаве указывает на то, что моновариантная кривая кривая L + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>  $\rightleftharpoons$  Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> ( $p_7U_3$ ) расположена близко к составу этого сплава.

Сплавы №№ 1, 37, 38, 42 расположены в области первичной кристаллизации фазы  $\text{CeNi}_5$  (рис. 3.45 д, е). Микроструктура сплава № 1 (рис. 3.45 д) показывает, что первичной фазой в этом сплаве является  $\text{CeNi}_5$ , а затем кристаллизуется эвтектика  $(\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_5$ , состав которой определен методом МРСА как 12.9Ce-60.5Ni-26.6Fe. Следовательно, моновариантная кривая  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_5$  ( $e_1U_1$ ), соответствующая совместной кристаллизации фаз  $(\gamma\text{Fe,Ni})$  и  $\text{CeNi}_5$ , проходит через этот состав. Кристаллизация сплава № 38 (рис. 3.45 е), которая начинается с образования фазы  $\text{CeNi}_5$  (темно-серые зерна), продолжается кристаллизацией фаз  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  (серая),  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (светло-серая) и  $\text{CeNi}_3$  (светлая), и заканчивается кристаллизацией образованием небольшого количества фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2$  (белая). Положение эвтектической моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons (\gamma\text{Fe,Ni}) + \text{CeNi}_5$  ( $e_1U_1$ ) очевидно из наблюдения первичной  $(\gamma\text{Fe,Ni})$ -фазы в образце №5 (рис. 3.45 а) в отличие от первичной фазы  $\text{CeNi}_5$  в образце № 38 (рис. 3.45 е), а также измерения состава этой эвтектики в сплаве №1.

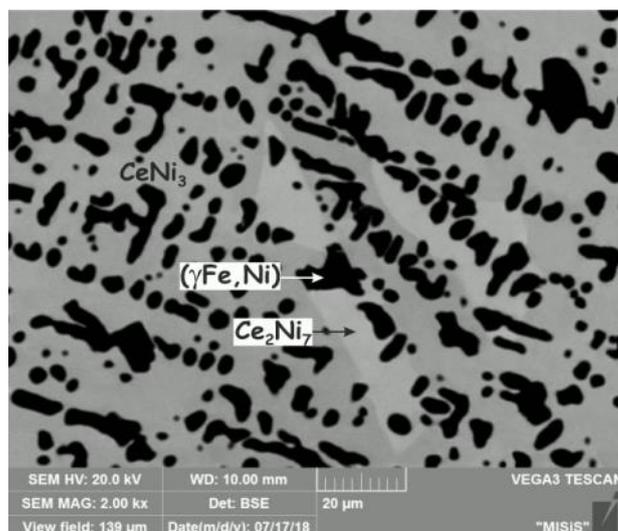
Микроструктура сплава № 42 демонстрирует небольшое количество первичных зерен фазы  $\text{CeNi}_5$ . При этом в сплаве №18 первичной является фаза  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ . Следовательно, моновариантная кривая  $L + \text{CeNi}_5 \rightleftharpoons \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  ( $p_3U_1$ ), совместной кристаллизации фаз  $\text{CeNi}_5$  и  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , построена из наблюдения первичной фазы  $\text{CeNi}_5$  в сплаве № 42 в отличие от первичной фазы  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  в сплаве № 18 (рис. 3.45 ж).

В сплаве № 18 наблюдали новую фазу  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  в качестве первичной №18 (рис. 3.45 ж), которую ранее не наблюдали. Это свидетельствует о том, что на поверхности ликвидус системы Ce-Fe-Ni существует очень узкая область ее первичной кристаллизации ( $p_3U_1U_2p_4$ ). Только сплав № 18 (рис. 3.45 ж) находится в области первичной кристаллизации этой фазы. После первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  (темно-серые зерна) в этом сплаве кристаллизуются фазы  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (серые),  $\text{CeNi}_3$  (светло-серые) и  $\text{Ce}(\text{Fe,Ni})_2$  (светлая матрица) по перитектическим реакциям, и заканчивается кристаллизацией образованием мелких частиц фазы  $\text{CeNi}$  (рис. 3.45 ж). Следует отметить, что фазу  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  ранее не наблюдали. Поскольку фазы  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  и  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  имеют очень близкий химический состав, то различить эти две фазы довольно сложно.

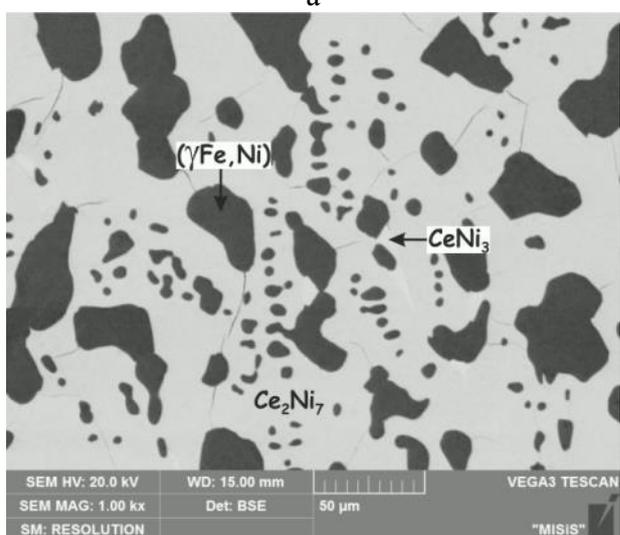
Область первичной кристаллизации фазы  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  ( $p_4U_2P_1p_6$ ) также является узкой. Сплавов в области первичной кристаллизации этой  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  не было, положение соответствующих моновариантных кривых определено по данным МСА и МРСА соседних сплавов, в которых наблюдали фазу  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (таблица 3.45).



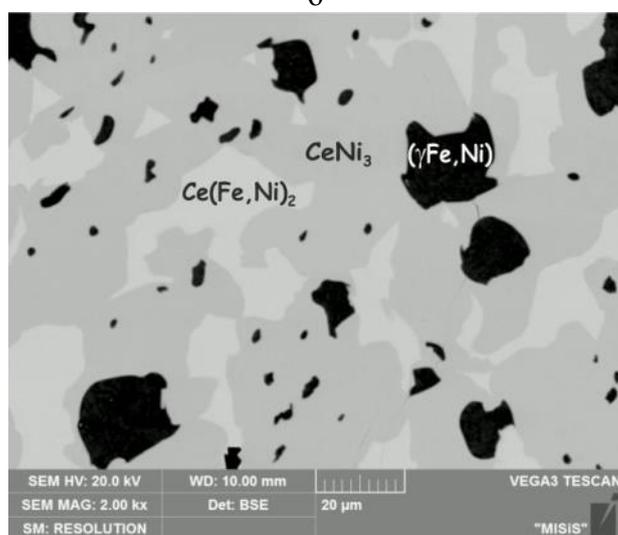
а



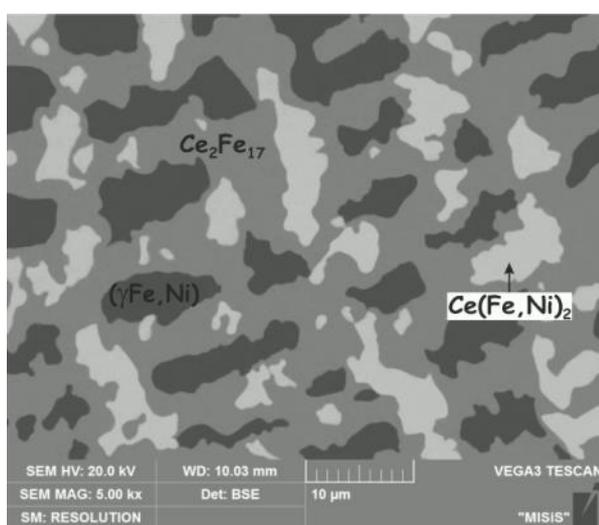
б



в



г



д

а – 20Ce-25Fe-55Ni (№38), отож. при 990 °С / 2 ч, ×2000, (γFe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>;  
 б – 15Ce-40Fe-45Ni (№27), отож. при 988 °С / 2 ч, ×2000, (γFe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>;  
 в – 15Ce-50Fe-35Ni (№3), отож. при 950 °С / 90 ч, ×1000, (γFe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub>;  
 г – 25Ce-40Fe-35Ni (№11), отож. при 850 °С / 2 ч, ×2000, (γFe,Ni) + CeNi<sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>;  
 д – 10Ce-85Fe-5Ni (№10), отож. при 750 °С / 90 ч, ×2000, (γFe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>

Рисунок 3.46 – Микроструктуры отожженных сплавов системы Ce-Fe-Ni



Область первичной кристаллизации фазы  $\text{CeNi}_3$  определялась в основном по микроструктуре сплава № 15. На микроструктуре этого сплава видно, что первичной является фаза  $\text{CeNi}_3$ , затем кристаллизуется фаза Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ , а заканчивается кристаллизация образованием эвтектики  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{CeNi}$  (рис. 3.45 з). Небольшое количество первичных зерен фазы  $\text{CeNi}_3$  в этом сплаве указывает на то, что моновариантная кривая  $L + \text{CeNi}_3 \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  ( $P_2p_8$ ) расположена очень близко к составу сплава №15.

Сплавы №№ 9, 12 и 21 (рис. 3.45 и, й) расположены в области первичной кристаллизации фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ . После первичной кристаллизации фазы Лавеса в сплаве №21, кристаллизуется фаза  $\text{CeNi}$ , и заканчивается кристаллизация образованием тройной эвтектики  $\text{Ce}(\text{Ni},\text{Fe})_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi}$ . Небольшое количество первичной фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  в сплаве № 21 (рис. 3.45 й) и чрезвычайно тонкая тройная эвтектика ( $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ ) позволили нам точно определить положение моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{CeNi}$ , как показано на рис. 3.36 а. Состав тройной эвтектики ( $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ ) по данным МРСА сплавов №№ 21, 39, 40 составляет 66Ce-29Ni-5Fe (таблица 3.32, рис. 3.45 й-л).

Наличие небольшого количества первичной фазы Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  в сплаве № 21, а также состав тройной эвтектики ( $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ ) свидетельствуют о том, что поле первичной кристаллизации фазы  $\text{CeNi}$  не расширяется в тройную систему дальше, чем до 5 ат.% Fe. Наблюдение первичной фазы  $\text{CeNi}$  в образце № 40 (рис. 3.45 л) в отличие от первичной фазы  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  в образце № 39 (рис. 3.45 к) свидетельствует том, что моновариантная кривая  $L \rightleftharpoons \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ , совместной кристаллизации фаз  $\text{CeNi}$  и  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  проходит между составами этих сплавов. Следует отметить, что в сплаве № 39 фаза  $\text{CeNi}$  (серые зерна) в некоторых местах также выглядит как первичная. Это свидетельствует о том, что этот сплав расположен очень близко к моновариантной кривой  $L \rightleftharpoons \text{CeNi} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$ . Только анализ микроструктуры сплава №40 после ДТА, т.е. после медленного охлаждения ( $5^\circ\text{C} / \text{мин}$ ) позволил выделить три фазы в эвтектике:  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  (черные),  $\text{CeNi}$  (серые) и  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  (светлые) (рис. 3.45 л).

В сплаве № 12 наблюдается небольшое количество первичных кристаллов фазы Лавеса с типичной кубической формой, а также довольно тонкая тройная эвтектика ( $\gamma\text{Ce} + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ) (рис. 3.45 и). При этом, в сплаве № 23, который находится в области первичной кристаллизации ( $\gamma\text{Ce}$ )-фазы и содержит первичные зерна ( $\gamma\text{Ce}$ )-фазы, также наблюдается тройная эвтектика с аналогичной морфологией. Состав тройной эвтектики

$(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ) по данным МРСА сплава №12 составляет 73Ce-18Ni-9Fe 66Ce-29Ni-5Fe (таблица 3.32, рис. 3.45 и).

Моновариантная кривая  $L \rightleftharpoons \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$  ( $E_1E_2$ ) имеет седловинную точку максимума, соответствующую максимуму температуры на линейчатой поверхности солидус двухфазной области  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2 + \text{Ce}_7\text{Ni}_3$  при 480 °С.

Изотермы поверхности ликвидус (рис. 3.44 а) построены на основе данных ДТА (таблица 3.31) и дополнительно уточнены путем построения вертикальных пересекающихся разрезов, так чтобы каждый сплав находился, по меньшей мере, в двух из них.

### 3.2.6.3 Поверхность солидус

Поверхность солидус системы Ce-Co-Fe (рис. 3.44 б) построена главным образом на основе данных ДТА, РФА, МСА и МРСА (таблицы 3.31-3.33). Данные, полученные на литых образцах и отожженных при субсолидусной температуре, а именно 990, 985, 950, 850, 800, 790 и 750 °С, отнесены к температуре солидус. Поверхность солидус системы характеризуется наличием семи трехфазных областей  $(\gamma\text{Ce}) + \text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ,  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3 + \text{CeNi} + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ,  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_2\text{Fe}_{17} + \text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ,  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{CeNi}_3 + \text{Ce}_2(\text{Fe},\text{Ni})_2$ ,  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{CeNi}_3 + \text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  и  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{CeNi}_5$  и соответствующих двухфазных областей. Состав фаз определен методом МРСА, а положение инвариантных точек жидкости установлено по пересечению моновариантных кривых, обоснование положения которых дано выше.

Существование очень узких трехфазных областей  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{CeNi}_5$  and  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  установлено на основе данных МСА и МРСА отожженных при подсолидусной температуре сплавов № 38 и № 27 (таблицы 3.31, 3.32, рис. 3.46 а, б). Микроструктура отожженного при 990 °С сплава № 38, которая показана на рисунке 3.46 а, четко показывает наличие трех фаз: темно-серую, серую и светло-серую, которые соответствуют фазам  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni})$ ,  $\text{CeNi}_5$  и  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , соответственно. На микроструктуре сплава № 27, отожженного при 988 °С, также отчетливо видны три фазы:  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni})$  (темно-серая) +  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (серая) +  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  (светло-серая), рис. 3.46 б. Вершины углов трехфазных областей построены согласно данным МРСА (таблица 3.32). Кривые нагрева сплавов № 38 и № 27 показывают, что температуры соответствующих изотермических плоскостей очень близки и равны 995 и 990 °С, соответственно (табл. 3.31). Следовательно, эти трехфазные области  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19} + \text{CeNi}_5$  и  $(\gamma\text{Fe},\text{Ni}) + \text{Ce}_2\text{Ni}_7 + \text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  образуются вследствие протекания

инвариантных четырехфазных реакций переходного типа  $L + CeNi_5 \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + Ce_5Ni_{19}$  и  $L + Ce_5Ni_{19} \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + Ce_2Ni_7$  при 995 и 990 °С, соответственно.

Наличие трехфазной области  $(\gamma Fe, Ni) + CeNi_3 + Ce_2Ni_7$ , а также ее положение установлены на основе данным МСА и МРСА сплавов № 3 и № 34, отожженных при подсолидусной температуре. Микроструктура отожженного при 950 °С сплава №3 из этой трехфазной области показана на рис. 3.46 в. Темно-серые и серые зерна соответствуют фазам  $(\gamma Fe, Ni)$  и  $CeNi_3$ , а светло-серые зерна соответствуют фазе  $Ce_2Ni_7$ . Согласно данным ДТА этих сплавов температура соответствующей изотермической плоскости составляет 985 °С (таблица 3.31). Следовательно, трехфазная область  $(\gamma Fe, Ni) + CeNi_3 + Ce_2Ni_7$  образуется вследствие протекания инвариантного четырехфазного равновесия перитектического типа  $L + (\gamma Fe, Ni) + Ce_2Ni_7 \rightleftharpoons CeNi_3$  при 985 °С.

Согласно данным МСА и МРСА, сплав № 11, отожженный при подсолидусной (850 °С) температуре, расположен в трехфазной области  $(\gamma Fe, Ni)$  (темно-серые зерна) +  $CeNi_3$  (серые зерна) +  $Ce(Fe, Ni)_2$  (светло-серые зерна) (рис. 3.46 г). Кривые нагрева этих сплавов показывают инвариантный эффект при 870 °С (таблица 3.31). Следовательно, трехфазная область  $(\gamma Fe, Ni) + CeNi_3 + Ce(Fe, Ni)_2$  также образуется вследствие протекания инвариантного четырехфазного равновесия перитектического типа  $L + (\gamma Fe, Ni) + CeNi_3 \rightleftharpoons Ce(Fe, Ni)_2$  при 870 °С.

На поверхности солидус также присутствует еще одна узкая трехфазная область  $(\gamma Fe, Ni) + Ce_2Fe_{17} + Ce(Fe, Ni)_2$  содержащая фазу  $Ce_2Fe_{17}$ , которая образуется на поверхности солидуса. Границы этой трехфазной области установлены на основе данных МСА и МРСА трехфазного  $(\gamma Fe, Ni)$  (темный) +  $Ce_2Fe_{17}$  (серые зерна) +  $Ce(Fe, Ni)_2$  (светло-серые зерна) сплава № 10, отожженного при подсолидусной (750 °С) температуре (таблица 3.32, рис. 3.46 е). Кривая нагрева этого сплава показывает инвариантный эффект при 794 °С (таблица 3.31). Следовательно, эта трехфазная область образуется вследствие протекания инвариантной четырехфазной реакции переходного типа  $L + Ce_2Fe_{17} \rightleftharpoons (\gamma Fe, Ni) + Ce(Fe, Ni)_2$  при 794 °С.

Существование трехфазных областей  $Ce(Fe, Ni)_2 + CeNi + Ce_7Ni_3$  и  $(\gamma Ce) + Ce_7Ni_3 + Ce(Fe, Ni)_2$ , а также их положение установлены на основе данных МСА и МРСА литых сплавов №№ 9, 21, 25, 39, 40, 43, 44 (табл. 3.32, рис. 3.45 в, й-л) и №№ 12, 22, 23 (табл. 3.32, рис. 3.45 г, и), соответственно. Кривые нагрева этих сплавов демонстрируют инвариантные эффекты при 469 и 444 °С, соответственно (табл. 3.31). Указанные трехфазные области образуются вследствие протекания четырехфазных инвариантных

реакций эвтектического типа  $L \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2 + CeNi + Ce_7Ni_3$  и  $L \rightleftharpoons (\gamma Ce) + Ce_7Ni_3 + Ce(Fe,Ni)_2$  при 469 and 444 °C, соответственно.

Суперпозиция поверхностей ликвидус и солидус системы Ce-Fe-Ni, которая представляет собой диаграмму плавкости, показана на рис. 3.44 в. Трехфазные области поверхности солидус являются результатом протекания инвариантных четырехфазных реакций эвтектического типа  $L_{E1} \rightleftharpoons Ce_7Ni_3 + CeNi + Ce(Fe,Ni)_2$ ,  $L_{E2} \rightleftharpoons (\gamma Ce) + Ce_7Ni_3 + Ce(Fe,Ni)_2$ , перитектического типа  $L_{P1} + (\gamma Fe,Ni) + Ce_2Ni_7 \rightleftharpoons CeNi_3$ ,  $L_{P2} + (\gamma Fe,Ni) + CeNi_3 \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2$  и переходного типа  $L_{U1} + CeNi_5 \rightleftharpoons (\gamma Fe,Ni) + Ce_5Ni_{19}$ ,  $L_{U2} + Ce_5Ni_{19} \rightleftharpoons (\gamma Fe,Ni) + Ce_2Ni_7$ ,  $L_{U3} + Ce_2Fe_{17} \rightleftharpoons (\gamma Fe,Ni) + Ce(Fe,Ni)_2$ , происходящих при температурах 469, 444, 985, 870, 995, 990 и 794 °C, соответственно. Максимум на линейчатой поверхности солидус двухфазной области  $Ce(Fe,Ni)_2 + Ce_7Ni_3$  соответствует инвариантному трехфазному равновесию  $L \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2 + Ce_7Ni_3$  при температуре 480 °C. Линейчатая поверхность солидус двухфазной области  $(\gamma Fe,Ni) + Ce(Fe,Ni)_2$  имеет максимум температуры, соответствующей трехфазной инвариантной реакции  $L + (\gamma Fe,Ni) \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2$  при 770 °C. Все инвариантные равновесия в системе Ce-Fe-Ni суммированы в таблице 3.34. На рисунке 3.48 показана схема реакций в системе Ce-Fe-Ni при кристаллизации.

Таблица 3.34 – Инвариантные равновесия в системе Ce-Fe-Ni

Точка жидкости	Инвариантное равновесие	Температура, °C	Состав жидкой фазы, ат.%		
			Ce	Fe	Ni
p <sub>9</sub>	$L + (\gamma Fe,Ni) \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2$	770	44	15	41
e <sub>2</sub>	$L \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2 + Ce_7Ni_3$	480	67	6	27
E <sub>1</sub>	$L \rightleftharpoons Ce_7Ni_3 + CeNi + Ce(Fe,Ni)_2$	469	66.5	5	28.5
E <sub>2</sub>	$L \rightleftharpoons (\gamma Ce) + Ce_7Ni_3 + Ce(Fe,Ni)_2$	444	73	9	18
U <sub>1</sub>	$L + CeNi_5 \rightleftharpoons Ce_5Ni_{19} + (\gamma Fe,Ni)$	995	30.5	19.5	50
U <sub>2</sub>	$L + Ce_5Ni_{19} \rightleftharpoons Ce_2Ni_7 + (\gamma Fe,Ni)$	990	31	19.5	49.5
U <sub>3</sub>	$L + Ce_2Fe_{17} \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2 + (\gamma Fe,Ni)$	794	46	17	37
P <sub>1</sub>	$L + Ce_2Ni_7 + (\gamma Fe,Ni) \rightleftharpoons CeNi_3$	985	32	19	49
P <sub>2</sub>	$L + CeNi_3 + (\gamma Fe,Ni) \rightleftharpoons Ce(Fe,Ni)_2$	870	41	13.5	45.5

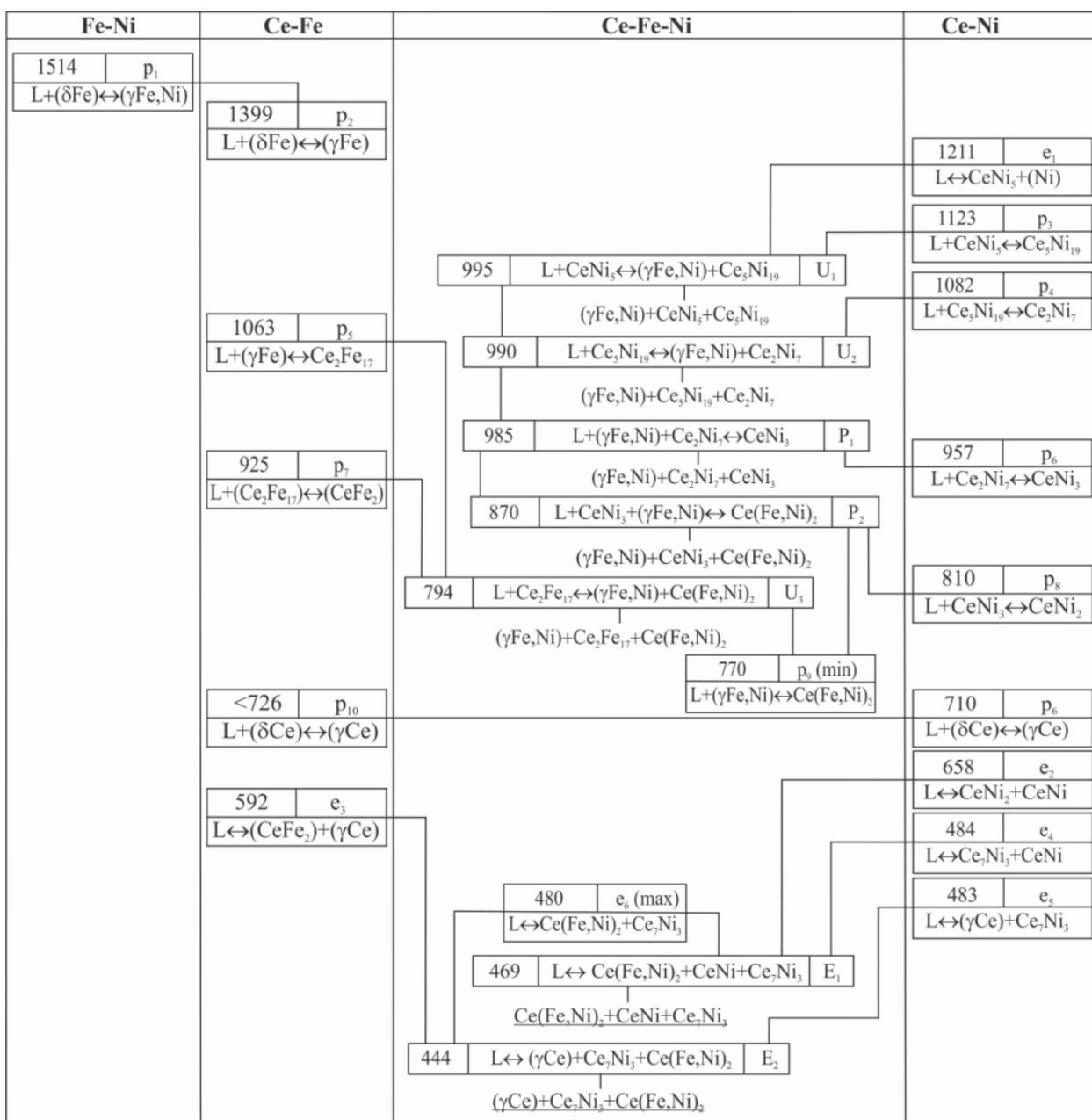


Рисунок 3.48 – Схема реакций в системе Ce-Fe-Ni при кристаллизации

### 3.2.6.4 Изотермические сечения

Для определения фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni в твердом состоянии, а именно при температурах 950 и 750 °С, и построения соответствующих изотермических сечений методами РФА, МСА и МРСА изучены образцы, отожженные при 950 и 750 °С в течение 90-185 часов. На основе экспериментальных данных, полученных в этой работе, и информации о соответствующих бинарных системах построены изотермические сечения системы Ce-Fe-Ni при температурах 950 и 750 °С во всей области концентраций, которые показаны на рис. 3.49. Фазовый состав исследуемых сплавов и результаты МРСА приведены в табл. 3.35 и табл. 3.36 соответственно. Несколько измерений для каждой фазы проводили с использованием МРСА. В таблице 3.36 приведены средние значения

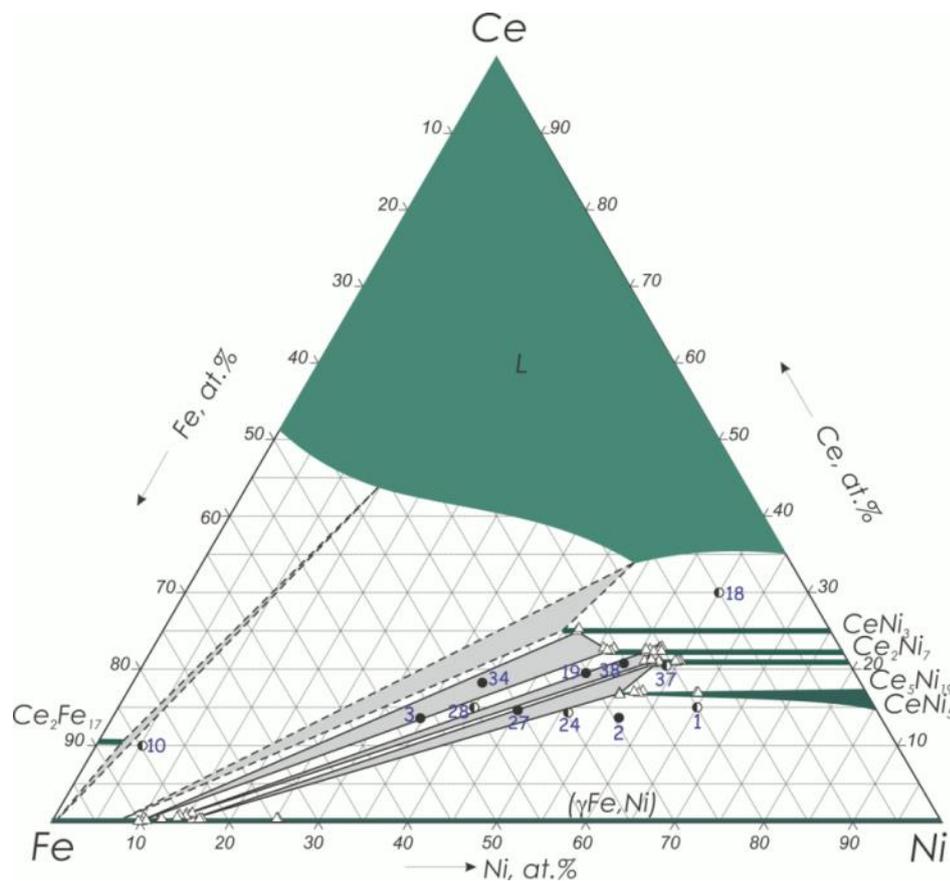
ряда измерений для каждой фазы со среднеквадратичными отклонениями, тогда как на рис. 3.49 б показаны все измеренные значения. Микроструктуры некоторых отожженных образцов из разных фазовых областей представлены на рис. 3.50 Рентгенограммы некоторых отожженных сплавов показаны на рис. 3.52.

Изоструктурные фазы Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  (структурный тип  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ) образуют непрерывный твердый раствор  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  при температуре 750 °С. Это подтверждается отсутствием двух отдельных фаз  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  на микроструктурах рассмотренных сплавов. Область гомогенности фазы расположена по изоконцентрате 33,3 % (ат.) Се вследствие взаимного замещения атомов Ni / Fe, в то время как по концентрации Се ее ширина не превышает 1 % (ат.). При температуре 950 °С фаза  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  не принимает участия в равновесиях, поскольку образуется при более низкой температуре.

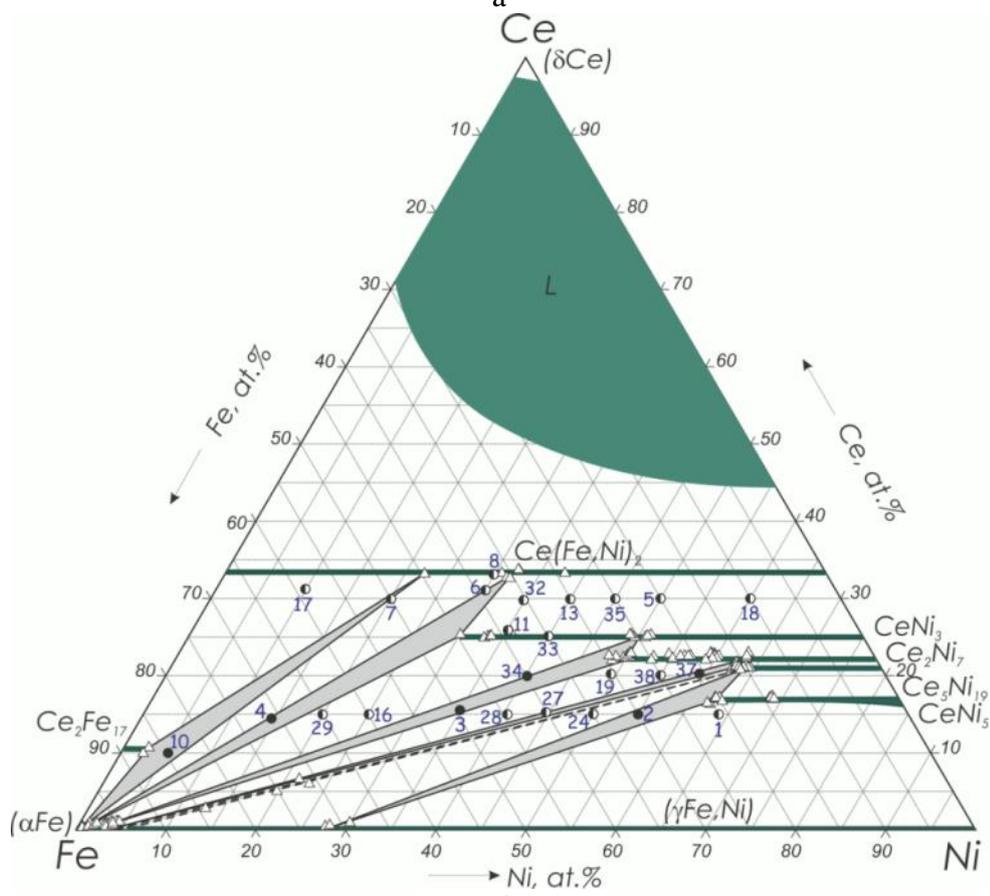
Среди бинарных соединений  $\text{CeNi}_3$  (собственный структурный тип  $\text{CeNi}_3$ ,  $hR36-R-3m$ ) имеет самую широкую область гомогенности при температуре 750 °С и согласно данным МРСА сплава № 4 (таблица 3.36, рис. 3.50 а) растворяет до 44,4 % (ат.) Fe. Эта фаза расположена вдоль изоконцентраты 25 % (ат.) Се и широко тянется в тройную систему, что отражает значительное взаимное замещение атомов Ni и Fe. Согласно [137], растворимость Fe в  $\text{CeNi}_3$  при 700 °С составляет 41 % (ат.). Почти однофазные микроструктуры сплавов № 11 и № 33, а также результаты МРСА указывают на постоянное содержание Се в этой фазе. Растворимость Fe в этой фазе при 950 °С меньше и не превышает 30 % (ат.).

Согласно данным МРСА сплавов № 3 и № 34 максимальная растворимость Fe в фазе  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  (собственный структурный тип  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $hP36-P6_3/mmc$ ) составляет 26 и 28 % (ат.) при температурах 950 и 750 °С, соответственно (таблица 3.36, рис. 3.50 б). Микрорентгеноспектральный анализ (таблица 3.36) показал, что фаза  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  представляет собой соединение с переменным составом Fe и Ni при постоянном содержании Се. В работе [137] установлено, что растворимость Fe в  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  при 700 °С составляет 16 % (ат.).

Фаза  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  (структурный тип  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ ,  $hR72-R-3m$ ), обнаруженная нами впервые при исследовании фазовых равновесий в системе Се-Fe-Ni при кристаллизации, также стабильна при температурах 950 и 750 °С. Максимальная растворимость Fe в этой фазе при 950 °С достигает 22 % (ат.) в соответствии с данными МРСА сплавов № 19 и № 38 (таблица 3.36, рис. 3.50 в). При температуре 750 °С растворимость Fe в  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  меньше и по данным МРСА сплава № 37 составляет 16 % (ат.) (таблица 3.36). Следует отметить, что в работе [137], при исследовании фазовых равновесий в системе Се-Fe-Ni при 700 °С, фазу  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  не наблюдали.



a



б

а – при температуре 950 °С, б – при температуре 750 °С,

○ – двухфазный образец, ● – трехфазный образец, △ – данные МРСА  
 Рисунок 3.49 – Изотермические сечения системы Ce-Fe-Ni

Таблица 3.35 – Фазовый состав исследованных сплавов системы Ce-Fe-Ni

№	Сплав						Термообработка	Фазовый состав
	Номинальный			Измеренный				
	Ce	Fe	Ni	Ce	Fe	Ni		
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	15	20	65	-	-	-	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub>
				15,0	21,2	63,8	750 °C, 95 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub>
2	15	30	55	13,7	29,3	57,0	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub>
				-	-	-	750 °C, 185 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub> + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
3	15	50	35	13,4	52,0	34,7	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + CeNi <sub>3</sub>
				15,4	49,6	35,1	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + CeNi <sub>3</sub>
4	15	70	15	14,5	71,0	14,5	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
5	30	20	50	-	-	-	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
6	30	40	30	31,1	38,8	30,1	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
7	30	50	20	-	-	-	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
8	33	37	30	-	-	-	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
10	10	85	5	-	-	-	950 °C, 90 ч	L + ( $\gamma$ Fe,Ni)
				9,8	85,3	5,0	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
11	25	40	35	26,0	39,2	34,8	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
13	30	30	40	-	-	-	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
16	15	60	25	-	-	-	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + CeNi <sub>3</sub>
17	30	60	10	-	-	-	750 °C, 95 ч	Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
18	30	10	60	-	-	-	950 °C, 90 ч	L + CeNi <sub>3</sub>
				-	-	-	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
19	20	30	50	19,8	30,1	50,1	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
				20,4	30,4	49,2	750 °C, 185 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
24	15	35	50	34,8	50,9	14,3	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub>
				-	-	-	750 °C, 95 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
27	15	40	45	14,9	40,4	44,8	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi <sub>5</sub> + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
				15,2	40,6	44,2	750 °C, 185 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
28	15	45	40	15,2	44,9	39,8	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
				15,0	45,5	39,5	750 °C, 185 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
29	15	65	20	15,2	64,8	20,0	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + CeNi <sub>3</sub>

Таблица 3.35 – Продолжение

1	2	3	4	5	6	7	8	9
32	30	35	35	-	-	-	750 °С, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
33	25	35	40	-	-	-	750 °С, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
34	20	40	40	18,2	42,6	39,2	950 °С, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + CeNi <sub>3</sub>
				20,5	39,5	40,0	750 °С, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + CeNi <sub>3</sub>
35	30	25	45	-	-	-	750 °С, 95 ч	CeNi <sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>
37	20	20	60	20,6	20,6	58,8	950 °С, 90 ч	CeNi <sub>5</sub> + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
				20,3	20,5	59,2	750 °С, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub> + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>
38	20	25	55	20,9	25,3	53,8	950 °С, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> + Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>
				20,7	25,3	54,0	750 °С, 95 ч	( $\alpha$ Fe) + Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>

В работе [137] сообщается, что область гомогенности твердого раствора Fe в CeNi<sub>5</sub> (структурный тип CaCu<sub>5</sub>, *hP6-P6/mmm*) расширяется в тройную систему вплоть до состава CeNi<sub>4</sub>Fe. Однако наши данные показывают, что фаза CeNi<sub>5</sub> выходит за пределы состава CeNi<sub>4</sub>Fe. Растворимость Fe в CeNi<sub>5</sub> достигает 27,7 и 20,6 % (ат.) при температурах 950 и 750 °С, соответственно, согласно данным МРСА сплавов № 27 и № 2 (таблица 3.36, рис. 3.50 г, д, рис. 3.52 а). Растворимость Fe в CeNi<sub>5</sub> при 700 °С согласно данным [141] составляет 19 % (ат.). Область гомогенности фазы Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> (структурный тип Zn<sub>17</sub>Th<sub>2</sub>, *hR57-R-3m*) существенно меньше. Растворимость Ni в Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> в соответствии с данными МРСА сплава № 10 составляет 3,6 % (ат.) при температуре 750 °С (таблица 3.36, рис. 3.50 е). При температуре 950 °С растворимость Ni в Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> не превышает 2,5 % (ат.). Следует отметить, что мы не наблюдали низкотемпературную модификацию фазы Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> ( $\alpha$ Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>) с гексагональной структурой типа Th<sub>2</sub>Ni<sub>17</sub>, а наблюдали только высокотемпературную модификацию ( $\beta$ Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>) с ромбоэдрической структурой типа Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>. Максимальная растворимость церия в фазах (Fe,Ni) и ( $\alpha$ Fe) не превышает 1 % (ат.) (таблица 3.36).

#### 3.2.6.4.1 Изотермическое сечение при 950 °С

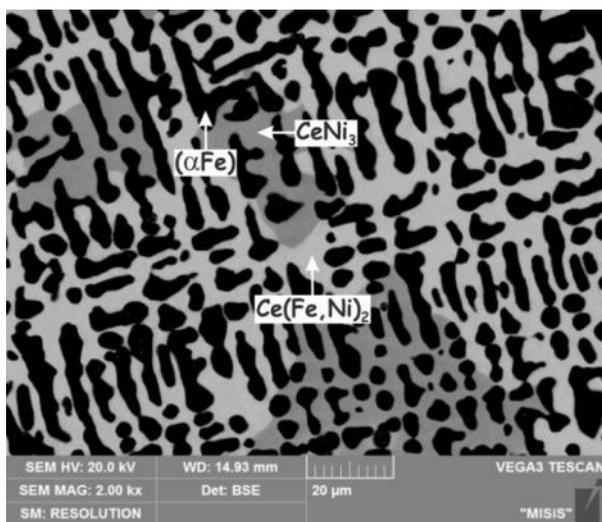
Изотермическое сечение системы Ce-Fe-Ni при температуре 950 °С, которое показано на рисунке 3.49 а, отличается от поверхности солидус. В области богатой Ce при 950 °С присутствует широкая область жидкой фазы, а также две трехфазные области с участием жидкой фазы L + ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и L + ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>3</sub>. Более того, при этой температуре фаза Лавеса Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> не принимает участия в равновесиях, она образуется при более низкой температуре.

Таблица 3.36 – Состав фаз системы Ce-Fe-Ni по данным МРСА отожженных сплавов

№	Сплав						Термо- обработка	Данные МРСА, % (ат.)			
	Номинальный			Измеренный				Фаза	Ce	Fe	Ni
	Ce	Fe	Ni	Ce	Fe	Ni					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	15	20	65	15,0	21,2	63,8	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>5</sub>	17,2±0,1	14,0±0,1	68,8±0,2
2	15	30	55	13,7	29,3	57,0	950 °C, 90 ч	(γFe,Ni)	0,7±0,1	74,1±0,1	25,2±0,1
								CeNi <sub>5</sub>	17,0±0,1	16,9±0,3	66,1±0,1
				-	-	-	750 °C, 185 ч	(γFe,Ni)	0,8±0,1	70,7±0,9	28,5±0,9
								CeNi <sub>5</sub>	16,9±0,3	20,6±0,5	62,5±0,2
3	15	50	35	13,4	52,0	34,7	950 °C, 90 ч	(γFe,Ni)	0,5±0,2	89,3±0,3	10,2±0,1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,6±0,1	25,6±0,2	51,8±0,1
								CeNi <sub>3</sub>	25,4±0,2	28,0±0,2	46,6±0,1
				15,4	49,6	35,1	750 °C, 95 ч	(αFe)	0,9±0,1	96,1±0,1	3,0±0,1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,5±0,3	27,6±0,6	49,9±0,3
								CeNi <sub>3</sub>	25,3±0,2	23,7±0,3	51,0±0,1
4	15	70	15	14,5	71,0	14,5	750 °C, 95 ч	(αFe)	0,9±0,1	97,9±0,1	1,2±0,1
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33,0±0,3	35,9±0,1	31,1±0,3
								CeNi <sub>3</sub>	25,5	44,4	30,1
6	30	40	30	31,1	38,8	30,1	750 °C, 95 ч	(αFe)	0,9	97,9	1,2
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33,4±0,5	34,3±0,6	32,3±0,1
10	10	85	5	9,8	85,3	5,0	750 °C, 95 ч	(αFe)	0,5±0,1	99,0±0,1	0,5±0,1
								Ce <sub>2</sub> Fe <sub>17</sub>	10,4±0,4	86,0±0,6	3,6±0,2
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33,2	44,7	22,1
11	25	40	35	26,0	39,2	34,8	750 °C, 95 ч	CeNi <sub>3</sub>	25,9	38,4	35,7
								Ce(Fe,Ni) <sub>2</sub>	33,4	28,8	37,8
19	20	30	50	19,8	30,1	50,1	950 °C, 90 ч	(γFe,Ni)	0,9±0,2	86,0±0,2	13,0±0,1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7±0,1	21,2±0,5	56,1±0,5
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,3±0,1	22,2±0,4	56,5±0,3
				20,3	30,5	49,2	750 °C, 185 ч	(αFe)	0,9±0,1	95,1±0,2	4,0±0,2
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7±0,1	22,9±0,9	55,5±0,9

Таблица 3.36 – Продолжение

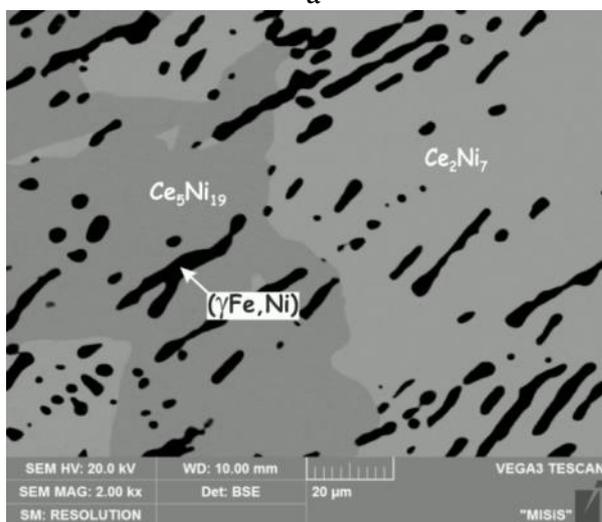
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
24	15	35	50	34,8	50,9	14,3	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni)	0,7 $\pm$ 0,1	82,8 $\pm$ 0,1	16,5 $\pm$ 0,1
								CeNi <sub>5</sub>	17,1 $\pm$ 0,1	25,7 $\pm$ 0,2	57,2 $\pm$ 0,2
				-	-	-	750 °C, 95 ч	Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,1	16,5	62,4
27	15	40	45	14,9	40,3	44,8	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni)	0,7	83,8	15,5
								CeNi <sub>5</sub>	16,9 $\pm$ 0,1	27,7 $\pm$ 0,1	55,4 $\pm$ 0,2
							750 °C, 185 ч	Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	21,2 $\pm$ 0,2	21,4 $\pm$ 0,1	57,5 $\pm$ 0,4
				15,3	40,1	44,6		Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,5 $\pm$ 0,1	17,7 $\pm$ 0,4	59,8 $\pm$ 0,3
28	15	45	40	15,2	44,9	39,8	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni)	0,8 $\pm$ 0,1	87,2 $\pm$ 0,1	12 $\pm$ 0,1
				15,0	45,5	39,5	750 °C, 185 ч	( $\alpha$ Fe)	0,8 $\pm$ 0,1	95,9 $\pm$ 0,4	3,4 $\pm$ 0,3
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7 $\pm$ 0,1	20,8 $\pm$ 0,4	56,5 $\pm$ 0,4
29	15	65	20	15,2	64,8	20,0	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe)	0,9 $\pm$ 0,2	97,6 $\pm$ 0,3	1,5 $\pm$ 0,1
								CeNi <sub>3</sub>	25,2 $\pm$ 0,1	41,5 $\pm$ 0,2	33,3 $\pm$ 0,2
34	20	40	40	18,2	42,6	39,2	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni)	0,1	90,3	9,6
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7 $\pm$ 0,1	26,5 $\pm$ 0,2	50,8 $\pm$ 0,4
				20,5	39,5	40,0	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe)	0,9 $\pm$ 0,1	96,2 $\pm$ 0,5	2,9 $\pm$ 0,4
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,6	28,8	48,6
								CeNi <sub>3</sub>	25,4 $\pm$ 0,1	25,4 $\pm$ 0,2	49,2 $\pm$ 0,3
37	20	20	60	20,6	20,6	58,8	950 °C, 90 ч	CeNi <sub>5</sub>	17,2 $\pm$ 0,1	24,9 $\pm$ 0,1	57,9 $\pm$ 0,1
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,2 $\pm$ 0,1	19,0 $\pm$ 0,2	59,8 $\pm$ 0,2
							750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe)+	5,2	75,0	19,8
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	5,9	71,1	23,0
				20,3	20,5	59,2		( $\alpha$ Fe)+	6,7	71,8	21,5
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7 $\pm$ 0,2	14,0 $\pm$ 0,1	63,2 $\pm$ 0,1
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,4 $\pm$ 0,2	15,8 $\pm$ 0,2	62,8 $\pm$ 0,2
38	20	25	55	20,9	25,3	53,8	950 °C, 90 ч	( $\gamma$ Fe,Ni)	0,9	84,3	14,7
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,7 $\pm$ 0,1	20,2 $\pm$ 0,2	57,0 $\pm$ 0,1
								Ce <sub>5</sub> Ni <sub>19</sub>	21,3 $\pm$ 0,1	22,0 $\pm$ 0,2	56,7 $\pm$ 0,1
				20,7	25,3	54,0	750 °C, 95 ч	( $\alpha$ Fe)+Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	2,9	84,05	13,1
								Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub>	22,9 $\pm$ 0,1	17,7 $\pm$ 0,1	59,4 $\pm$ 0,1



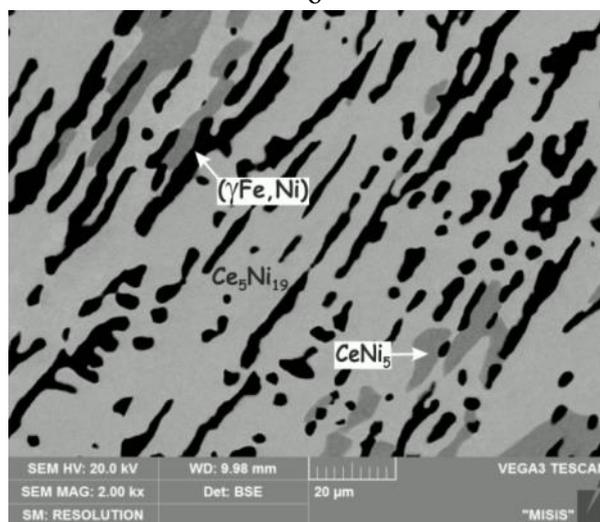
а



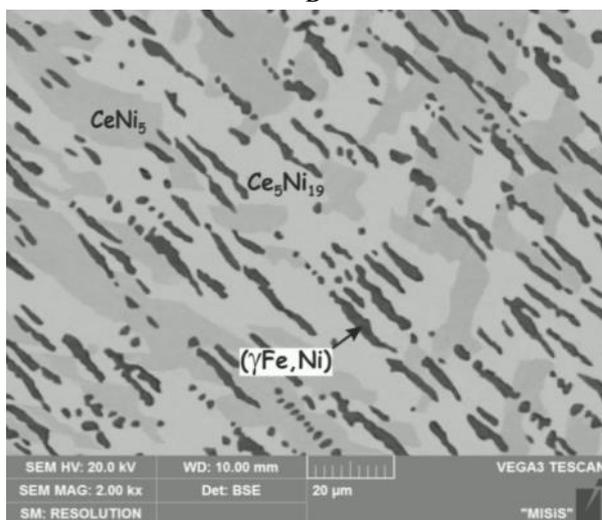
б



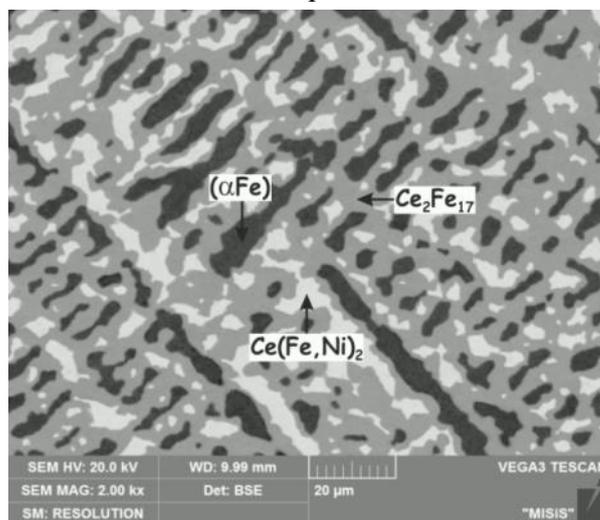
в



г



д



е

а – 15Ce-70Fe-15Ni (№4), 750 °С, ×2000, (αFe) + CeNi<sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>;  
 б – 15Ce-50Fe-35Ni (№3), 750 °С, ×2000, (αFe) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub>;  
 в – 20Ce-30Fe-50Ni (№19), 950 °С, ×2000, (γFe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>;  
 г – 15Ce-40Fe-45Ni (№27), 950 °С, ×2000, (γFe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + CeNi<sub>5</sub>;  
 д – 15Ce-30Fe-55Ni (№2), 750 °С, ×2000, (γFe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + CeNi<sub>5</sub>;  
 е – 10Ce-85Fe-5Ni (№10), 750 °С, ×2000, (αFe) + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub>  
 Рисунок 3.50 – Микроструктура отожженных сплавов системы Ce-Fe-Ni



Изотермическое сечение системы Ce-FeNi при температуре 950 °С характеризуется наличием узких трехфазных областей и широких двухфазных областей. Фаза ( $\gamma$ Fe,Ni), которая расположена вдоль всей границы Fe-Ni, определяет характер фазовых равновесий в системе при 950 °С и сосуществует со всеми фазами ограничивающих бинарных систем: L, CeNi<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, CeNi<sub>3</sub>, Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, образуя пять трехфазных областей ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub>, L + ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>3</sub>, L + ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> и соответствующие двухфазные области.

Существование трехфазных областей ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> и ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub>, а также их положение установлено по данным МСА, МРСА и РФА отожженных при 950 °С в течение 90 часов сплавов № 3 и № 27, соответственно (таблицы 3.33, 3.35, 3.36, рисунки 3.50 г и 3.52 а, б). Причем в сплаве № 3 количество фазы CeNi<sub>3</sub> очень низкое. Следовательно, состав этого сплава находится почти на коноде ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>. Следует отметить, что согласно данным РФА, в этом сплаве ( $\gamma$ Fe,Ni)-фазу не наблюдали, вместо нее четко идентифицировали ( $\alpha$ Fe)-фаза, поскольку при охлаждении, даже в процессе закалки, ( $\gamma$ Fe,Ni)-фаза переходит в ( $\alpha$ Fe)-фазу (рисунок 3.52 а). Микроструктура отожженного при 950 °С в течение 90 часов сплава № 27, как видно на рисунке 3.50 г, свидетельствует о том, что этот сплав расположен в трехфазной области ( $\gamma$ Fe,Ni) (темно-серые зерна) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> (серые зерна) + CeNi<sub>3</sub> (светло-серые зерна). Рентгенограмма этого сплава подтверждает наличие вышеупомянутых фаз ( $\gamma$ Fe,Ni), Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> и CeNi<sub>3</sub> (рисунок 3.52 б). Следует отметить, что согласно РФА, кроме вышеупомянутых фаз также четко идентифицируется ( $\alpha$ Fe)-фаза, которая образовалась в процессе охлаждения (рисунок 3.52 б). Это, вероятно, связано с тем, что скорость ( $\gamma$ Fe,Ni)  $\rightarrow$  ( $\alpha$ Fe) перехода довольно высокая.

В соответствии с данными МСА, МРСА и РФА отожженные при 950 °С в течение 90 ч сплавы № 19 и № 38 расположены в трехфазной области ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> (таблицы 3.33, 3.35, 3.36, рисунки 3.50 в). Микроструктура сплава № 19, которая показана на рисунке 3.50 в показывает наличие трех фаз: темно-серую, серую и светло-серую, которые соответствуют фазам ( $\gamma$ Fe,Ni), Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> и Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, соответственно.

Микроструктуры и рентгенограммы сплавов №№ 1, 2, 24 практически идентичны. Все эти сплавы расположены в двухфазной области ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub>. При увеличении содержания Ni в сплавах содержание Ni в обеих фазах возрастает, а содержание Fe понижается, как видно из таблицы 3.36.

Границы жидкой фазы определяли путем построения и обработки ряда пересекающихся политермических сечений, так чтобы каждый сплав находился по

меньшей мере в двух из них. Политермические сечения строили на основе данных ДТА (табл. 3.31). Вершины трехфазных областей с участием жидкой фазы обозначены пунктирными линиями (рисунок 3.49).

#### 3.2.6.4.2 Изотермическое сечение при 750 °С

Изотермическое сечение системы Ce-Fe-Ni при температуре 750 °С, которое показано на рисунке 3.49 б, в области до 33.3 ат.% Ce подобно поверхности солидус. Отличия заключаются в изменении растворимости третьего компонента в каждой из фаз и, следовательно, в смещении углов трехфазных областей. Поскольку большинство фаз, стабильных при 750 °С, имеют широкие области гомогенности, то эти сдвиги значительны. Кроме того, при температуре 750 °С появляется ( $\alpha$ Fe)-фаза и, соответственно, трехфазная область с ее участием ( $\alpha$ Fe) + ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>. В области богатой Ce при 750 °С присутствует достаточно широкая область жидкой фазы.

Фазы ( $\alpha$ Fe) и ( $\gamma$ Fe,Ni) определяют характер фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni при температуре 750 °С и сосуществуют со всеми бинарными интерметаллическими фазами системы CeNi<sub>5</sub>, Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, CeNi<sub>3</sub>, Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> и Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub> образуя шесть трехфазных областей ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, ( $\alpha$ Fe) + ( $\gamma$ Fe,Ni) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub>, ( $\alpha$ Fe) + CeNi<sub>3</sub> + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> и ( $\alpha$ Fe) + Ce(Fe,Ni)<sub>2</sub> + Ce<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>, а также соответствующие двухфазные области.

Существование трехфазной области ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> установлено на основе данных МСА и МРСА отожженного при 750 °С в течение 185 часов сплава № 2 (таблицы 3.35, 3.36, рис. 3.50 д). Микроструктура этого образца (рис. 3.50 д) показывает наличие трех фаз: ( $\gamma$ Fe,Ni) (темно-серые зерна), CeNi<sub>5</sub> (серые зерна) и Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> (светло-серые зерна).

Еще одна очень узкая трехфазная область ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, с участием фазы Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>, присутствует в системе Ce-Fe-Ni при 750 °С (таблицы 3.35, 3.36). Наличие этой трехфазной области установлено на основе данных МСА и МРСА отожженного при 750 °С в течение 95 ч сплава № 37, который содержит три фазы: ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>.

Следовательно, на основе фазового анализа вышеописанных сплавов получены трехфазные области ( $\gamma$ Fe,Ni) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> и ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> вместо трехфазной области (Fe) + CeNi<sub>5</sub> + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>, приведенной в работе [137] при 700 °С.

Согласно данным МСА и МРСА отожженные при 750 °С в течение 95 часов сплавы № 3 и № 34 расположены в трехфазной области ( $\alpha$ Fe) + Ce<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> + CeNi<sub>3</sub> (таблицы 3.35, 3.36, рис. 3.50 б). Микроструктура сплава №3, которая показана на рис. 3.50 б),

свидетельствует о наличии трех фаз: темно-серой, серой и светл-серой. Эти фазы идентифицированы как ( $\alpha$ Fe),  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$  и  $\text{CeNi}_3$ , соответственно.

Согласно данным МСА и МРСА сплав № 4, отожженный при 750 °С в течение 95 часов, находится в трехфазной области ( $\alpha$ Fe) +  $\text{CeNi}_3$  +  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ . На микроструктуре этого образца, рис. 3.50 а, хорошо различимы три фазы. Они были идентифицированы методом МРСА следующим образом: темные зерна соответствуют ( $\alpha$ Fe)-фазе, а серые и светло-серые соответствуют фазам  $\text{CeNi}_3$  и  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ , соответственно.

На рисунке 3.50 е представлена микроструктура отожженного при 750 °С в течение 95 часов сплава № 10. Этот сплав находится в трехфазной области ( $\alpha$ Fe) +  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$  +  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ . Темно-серые зерна и серые зерна идентифицированы как ( $\alpha$ Fe) и  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , соответственно, на основании данных МСА и МРСА. Светло-серые зерна соответствуют фазе Лавеса  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$ .

Наши исследования фазовых равновесий в системе Ce-Fe-Ni при температуре солидус и 950 °С показали, что между Ni и Fe существует непрерывный ряд твердого раствора, ( $\gamma$ Fe,Ni)-фаза с областью гомогенности от чистого железа до чистого никеля. Однако, при 750 °С в богатом Fe угле появляется также узкая область ( $\alpha$ Fe)-фазы. Поэтому при 750 °С должна присутствовать двухфазная область ( $\alpha$ Fe) + ( $\gamma$ Fe,Ni) и очень узкая трехфазная область ( $\alpha$ Fe) + ( $\gamma$ Fe,Ni) +  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ .

Сравнивая фазовые равновесия в системе Ce-Fe-Ni при 950 и 750 °С, подобная топология изотермических разрезов при этих двух температурах наблюдается в богатой Ni области, как можно видеть на рис. 3.49 а и б. Например, при обеих температурах принимает участие в равновесиях ( $\gamma$ Fe,Ni)-фаза, а также фазы на основе интерметаллидов  $\text{CeNi}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ ,  $\text{CeNi}_5$ , которые являются линейными и демонстрируют широкие области гомогенности. При обеих температурах присутствует широкая область жидкой фазы в богатой Ce части диаграммы. На изотермическом сечении при 750 °С наблюдается шесть трехфазных областей, в отличие от пяти при 950 °С. Непрерывный твердый раствор  $\text{Ce}(\text{Fe},\text{Ni})_2$  между изоструктурными фазами Лавеса  $\text{CeFe}_2$  и  $\text{CeNi}_2$  принимает участие в равновесиях при 750 °С, тогда как при 950 °С эта фаза не существует. Различия между изотермическими сечениями при 950 и 750 °С также наблюдаются в богатой Fe части диаграммы. Например, при 950 °С существуют две трехфазные области с участием жидкой фазы, а при 750 °С появляется ( $\alpha$ Fe)-фаза.

Изотермическое сечение при 750 °С, построенное в данной работе, дополнительно сравнивалось с изотермическим сечением при 700 °С [137]. Наблюдаются некоторые различия в фазовых равновесиях между нашими данными и данными [137]. Наиболее очевидные отличия касаются новой бинарной фазы  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$ , найденной нами впервые, и

равновесий с ее участием. На изотермическом сечении при 700 °С в работе [137] фаза  $\text{Ce}_5\text{Ni}_{19}$  отсутствует. Кроме того, в отличие от построенного нами сечения при 750 °С, на изотермическом сечении при 700 °С [137] показана значительно более низкая растворимость Fe в фазе  $\text{Ce}_2\text{Ni}_7$ .

### 3.3 Экспериментальное исследование термодинамических свойств

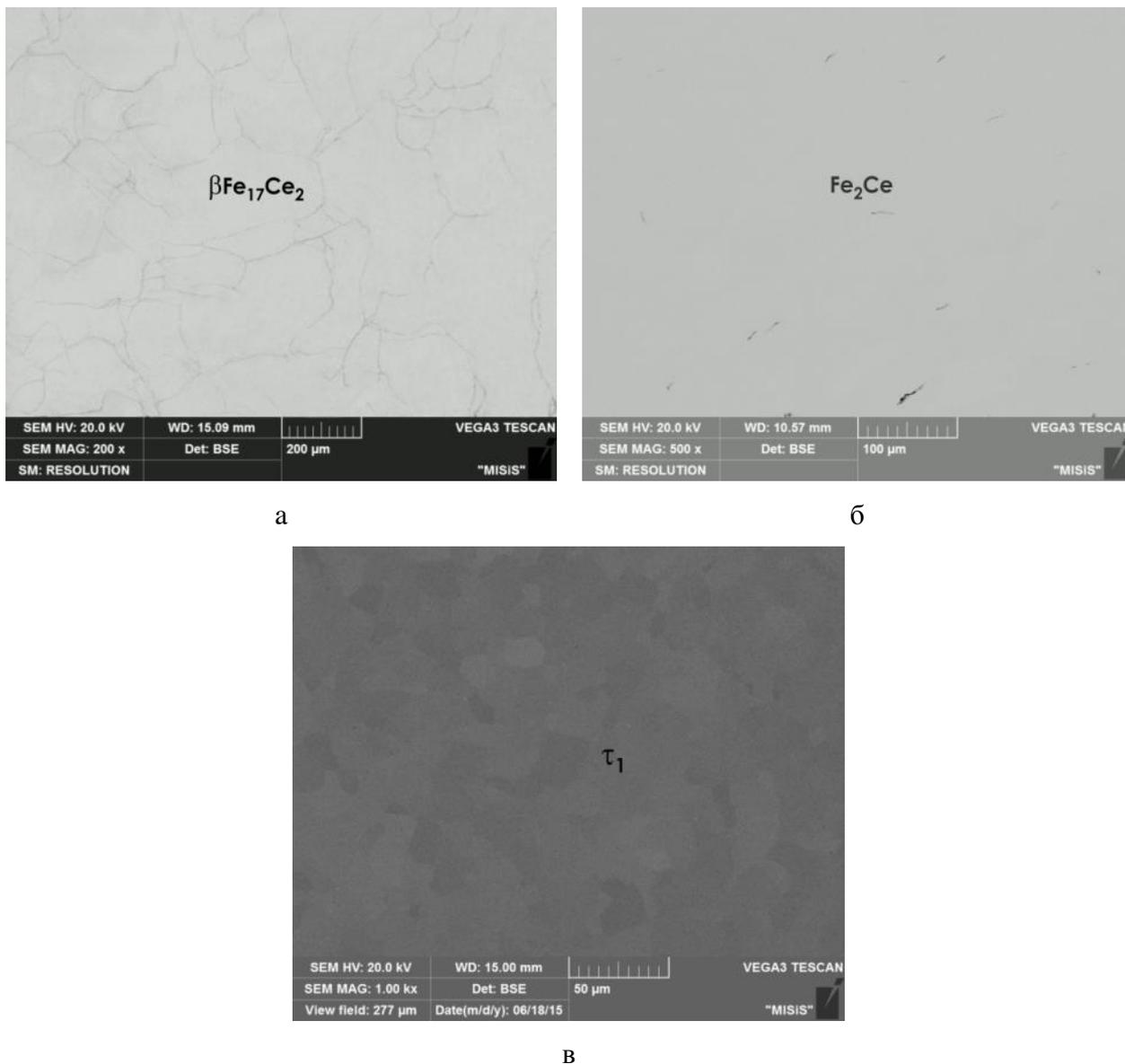
Данные о термодинамических свойствах фазы Лавеса  $\text{Fe}_2\text{Ce}$  в системе Fe-Ce, а также тройной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ) в системе Fe-Mn-Ce полностью отсутствуют. Для фазы  $\beta\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$  проведено только одно измерение энтальпии образования с использованием калориметрии прямой реакции [46], однако, полученное значение несколько более отрицательное, чем значение, полученное из ab initio расчетов, проведенных в той же работе. Поэтому, в данной работе исследованы энтальпии образования бинарных интерметаллических фаз  $\text{Fe}_2\text{Ce}$  и  $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$  системы Fe-Ce, а также тройной интерметаллической фазы  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ) разного химического состава системы Fe-Mn-Ce. Сплавы исследовали в отожженном состоянии методами МСА, МРСА и РФА с целью подтверждения того, что изученные сплавы действительно являются однофазными. Микроструктуры и рентгенограммы исследуемых образцов показаны на рис. 3.53 и 3.54, соответственно. Кристаллическая структуры и параметры решетки фаз в исследуемых образцах приведены в таблице 3.37.

Согласно МСА сплав 89Fe-11Ce, отожженный при 1050 °С в течение 40 часов, является однофазным (рис. 3.53 а). Рентгенограмма этого сплава  $1\text{Ce}_2$ , подтверждает, что этот сплав является однофазным  $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$  со структурой типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , *hR57-R-3m* (рис. 3.54 а). Для получения низкотемпературной модификации фазы  $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$  ( $\alpha\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ ) с гексагональной структурой типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , которую наблюдали в работе [45], мы отжигали сплав 89Fe-11Ce при 1050 °С в течение 40 часов, а затем при 600 °С в течение 90 часов. Однако гексагональной структуры типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$  мы не получили, а наблюдали только ромбоэдрическую структуру типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ .

Согласно МСА сплав 66,6Fe-33,4Ce, отожженный при 900 °С в течение 90 часов, также является однофазным (рис. 3.53 б). Рентгенограмма этого сплава подтверждает, что этот сплав является однофазным  $\text{Fe}_2\text{Ce}$  со структурой типа  $\text{MgCu}_2$ , *cF24-Fd-3m* (рис. 3.54 б).

Согласно данным МСА и РФА сплавы  $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$  (стехиометрический состав),  $\text{Fe}_{12.6}\text{Mn}_{4.4}\text{Ce}_2$  и  $\text{Fe}_{13.1}\text{Mn}_{3.9}\text{Ce}_2$  после отжига при 900 °С в течение 30 часов являются

однофазными  $\tau_1$  (рис. 3.53 в, 3.54 в). Рентгенограмма этих сплавов подтверждает гексагональную структуру типа  $\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $hP38-P6_3/mmc$  (рис. 3.44 в).



- а –  $\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$  (89Fe-11Ce), отожженный при 1050 °С / 40 ч,  $\times 200$ ,  
 б –  $\text{Fe}_2\text{Ce}$  (66.6Fe-33.4Ce), отожженный при 900 °С / 40 ч,  $\times 500$ ,  
 в –  $\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ), отожженный при 900 °С / 30 ч,  $\times 1000$

Рисунок 3.53 – Микроструктура отожженных сплавов систем Fe-Ce и Fe-Mn-Ce



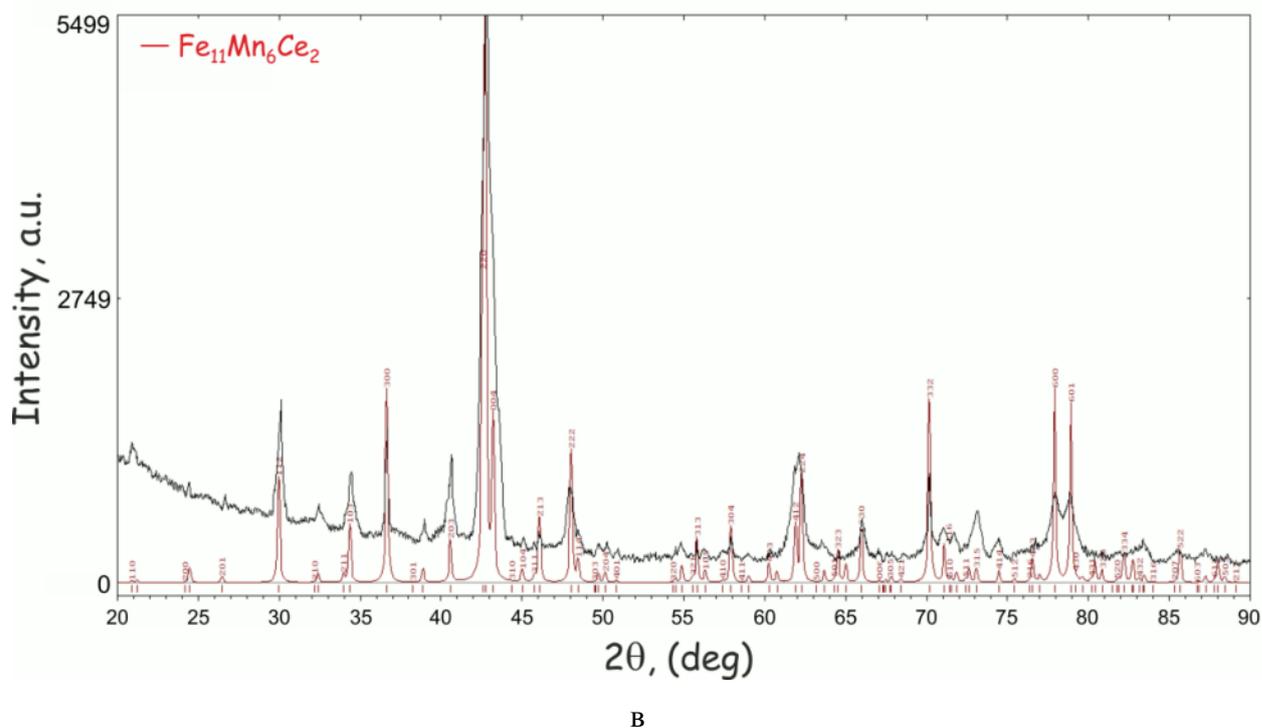
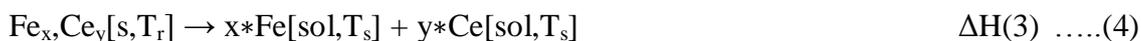


Рисунок 3.54 – Продолжение

### 3.3.1 Соединения $Fe_{17}Ce_2$ и $Fe_2Ce$

Во время экспериментов для определения энтальпии образования фаз  $Fe_{17}Ce_2$  и  $Fe_2Ce$  в калориметре проходили следующие реакции:



где  $s$  – твердое вещество, которое растворяется в чистом Al,  $T_r$  – комнатная температура (298,15 K). Поскольку в ходе измерений реальная комнатная температура несколько изменялась, была проведена соответствующая корректировка. Однако величина соответствующей поправки оказалась меньше экспериментальной ошибки.  $T_s$  – температура внутри калориметра, которая постоянна и составляет 800 °C.

Экспериментальные данные для чистых металлов и бинарных сплавов приведены в табл. 3.38-3.40. Стандартная энтальпия образования (при 298,15 K) определена по формуле:

$$\Delta H_f^\circ(Fe_x, Ce_y) = x \cdot \Delta H(1) + y \cdot \Delta H(2) - \Delta H(3), \quad (5)$$

где  $\Delta H$  (1),  $\Delta H$  (2) и  $\Delta H$  (3) - тепловые эффекты из уравнений (2) - (4). Энтальпию образования рассчитывали как сумму теплового эффекта растворения Fe, Ce и исследованных сплавов с учетом состава, используя уравнение (5). Полученные значения энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  приведены в таблице 3.41.

Таблица 3.37 – Кристаллическая структура и параметры решетки бинарных интерметаллических фаз системы Fe-Ce, а также тройных интерметаллических фаз системы Fe-Mn-Ce

Фаза	Кристаллическая структура	Параметры решетки, Å	Сплав	Ссылка
$\beta\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$	$\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ , <i>hR57-R-3m</i>	$a = 8.485, c = 12.433$	-	[42]
		$a = 8.496, c = 12.414$	-	[45]
		$a = 8.495, c = 12.416$	$\text{Ce}_2\text{Fe}_{17}$ , 1000 °C / ~340 ч	[176]
		$a = 8.490, c = 12.413$	-	[177]
		$a = 8.482(2), c = 12.410(5)$	89.0Fe-11.0Ce, 1050 °C / 40 ч	ДР
$\text{CeFe}_2$ (Laves C15)	$\text{MgCu}_2$ , <i>cF24-Fd-3m</i>	$a = 7.296$	-	[42]
		$a = 7.302$	-	[164]
		$a = 7.295(1)$	66.6Fe-33.4Ce, 900 °C / 40 ч	ДР
$\text{Fe}_{11.0}\text{Mn}_{6.0}\text{Ce}_2$ ( $\tau_1$ )	$\text{Th}_2\text{Ni}_{17}$ , <i>hP38-P6<sub>3</sub>/mmc</i>	$a = 8.479(2), c = 8.353(2)$	$\text{Fe}_{13.1}\text{Mn}_{3.9}\text{Ce}_2$ , 900 °C / 30 ч	ДР
		$a = 8.480(3), c = 8.357(3)$	$\text{Fe}_{12.6}\text{Mn}_{4.4}\text{Ce}_2$ , 900 °C / 30 ч	ДР
		$a = 8.473, c = 8.356$	$\text{Fe}_{12.65}\text{Mn}_{4.35}\text{Ce}_2$ , 600 °C / 300 ч	[135]
		$a = 8.490(2), c = 8.364(2)$	$\text{Fe}_{11}\text{Mn}_6\text{Ce}_2$ , 900 °C / 30 ч	[133]
		$a = 8.502, c = 8.381$	$\text{Fe}_{9.4}\text{Mn}_{7.6}\text{Ce}_2$ , 600 °C / 300 ч	[135]

Таблица 3.38 – Тепловой эффект  $Q^1$  после сброса чистых элементов Fe (2), Ce (3), Mn (6) с массой  $m$ , от комнатной температуры  $T_r$  до температуры растворителя<sup>2</sup>  $T_s = 800$  °C при атмосферном давлении  $P = 101325 \pm 1350$  Па<sup>3</sup> в атмосфере Ar (высокой чистоты 99.998%)

Образец	$m$ (мг)	$m_s$ (г)	$T_r$ (°C)	Концентрация в ванне после сброса <sup>4</sup> (ат.%)	$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Q^5$ (Дж/моль)
Fe	17.12	18.5	28.00	0.05	1	0	0	-86002
	16.75	18.5	28.00	0.09				-87013
	12.78	18.5	28.00	0.12				-87168
Среднее								-86727 ± 731
Ce	11.00	18.0	28.80	0.01	0	0	1	-181024
	19.18	18.0	28.80	0.03				-200250
	9.76	19.5	32.50	0.01				-187888 <sup>e</sup>
	11.74	19.5	32.50	0.02				-200193
	15.81	19.5	32.50	0.04				-207623
	13.52	19.5	32.50	0.05				-204097
Среднее								-196846 ± 8343
Mn	9.85	19.0	28.00	0.03	0	1	0	-57098
	6.86	19.0	28.00	0.04				-55398
	12.81	19.0	28.00	0.08				-56693
Среднее								-56396 ± 1026

<sup>1</sup>  $Q$  - тепловой эффект, связанный с растворением твердого вещества при  $T_r$  в жидком Al при  $T_s$ ;

<sup>2</sup> В качестве ванны с растворителем использовали алюминий высокой чистоты 99.995%;

<sup>3</sup> Стандартные ошибки  $u$  равны  $u(p) = 1350$  Па,  $u(m) = 0,01$  мг,  $u(m_s) = 0.1$  мг,  $u(T_r) = 0,05$  °C,  $u(T_s) = 0,05$  °C,  $u(x_1, x_2, x_3) = 0,005$ .

<sup>4</sup> Стандартная ошибка концентрации в ванне  $u$  составляет 0,01 ат. %.

<sup>5</sup> Относительная стандартная ошибка для  $Q$  равна  $u_r(Q) = 0,01$ .

Таким образом, энтальпии образования соединений  $Fe_{17}Ce_2$  и  $Fe_2Ce$  рассчитаны по результатам экспериментов, проведенных методом сброса и растворения в алюминиевой ванне. Преимущество метода калориметрии сброса с последующим растворением, использованным в данной работе, заключается в том, что образцы могут быть подготовлены и проанализированы до измерений, а измерения могут быть выполнены при довольно низкой температуре. Энтальпию образования  $Fe_{17}Ce_2$  таким методом ранее не измеряли. В данной работе  $\Delta H_f^\circ$  для  $Fe_{17}Ce_2$  определена как  $+ 2,5 \pm 0,3$  кДж моль<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>.

Наши данные хорошо согласуются со значениями, полученными в работе [46] с использованием калориметрии прямой реакции  $-1,6 \pm 2,8$  кДж моль<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>. Энтальпия образования  $\Delta H_f^\circ$  фазы Fe<sub>2</sub>Ce определена нами как  $-11,3 \pm 1,9$  кДж моль<sup>-1</sup> атом<sup>-1</sup>. Следует отметить, что энтальпию образования фазы Лавеса Fe<sub>2</sub>Ce ранее измеряли. Энтальпии образования фаз Fe<sub>17</sub>Ce<sub>2</sub> и Fe<sub>2</sub>Ce приведены в таблице 3.37 в сравнении с литературными данными.

Таблица 3.39 – Сравнение тепловых эффектов Q после сброса чистых элементов Fe (2), Ce (3) и Mn (6), полученных нами с литературными данными

Образец	Q (Дж/моль)	
	Наши данные	Литературные данные
Fe	$-86727 \pm 731$	$-83000 \pm 1400$ [178]
		$-94800 \pm 1400$ [179]
		$-90800 \pm 1700$ [180]
		$-79400 \pm 1600$ [181]
Mn	$-56396 \pm 1026$	$-56100 \pm 630$ [182]
		$-43200 \pm 2000$ [183]
		$-31960 \pm 350$ [184]
Ce	$-196846 \pm 8343$	$-159000$ [185]
		$-192600$ [186]
		$-144000 \pm 4500$ [187]

### 3.3.2 Тройное соединение Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Ce<sub>2</sub> (τ<sub>1</sub>-фаза)

Во время экспериментов для определения энтальпии образования фаз Fe<sub>11</sub>Mn<sub>6</sub>Ce<sub>2</sub>, Fe<sub>12.6</sub>Mn<sub>4.4</sub>Ce<sub>2</sub> и Fe<sub>13.1</sub>Mn<sub>3.9</sub>Ce<sub>2</sub> в калориметре проходили следующие реакции:



Таблица 3.40 – Тепловой эффект  $Q^1$  после сброса исследованных соединений с массой  $m$ , от комнатной температуры  $T_r$  до температуры растворителя<sup>2</sup>  $T_s = 800$  °С при атмосферном давлении  $P = 101325 \pm 1350$  Па<sup>3</sup> в атмосфере Ar (высокой чистоты 99.998%)

Образец	Состав сплава (ат.%)		$m$ (мг)	$m_s$ (г)	$T_r$ (°С)	Концентрация в ванне после сброса <sup>4</sup> (ат.%)	$Q$ (Дж/моль)
	Fe	Ce					
Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub>	89.0	11.0	12.52	18.70	31.20	0.03	-101309
			14.17	18.70	31.20	0.06	-101394
			9.92	18.70	31.20	0.08	-101432
			16.00	17.00	29.60	0.04	-100850
			18.01	18.00	30.00	0.04	-101791
			10.60	18.00	29.60	0.06	-100992
			19.10	18.00	29.70	0.11	-101627
Среднее							-101342 ± 251
Fe <sub>2</sub> Ce	66.6	33.4	9.97	18.7	29.4	0.02	-106987
			9.84	18.7	29.5	0.03	-108884
			18.92	18.7	29.90	0.07	-119427
			19.15	18.7	30.20	0.10	-118468
			15.45	18.7	30.55	0.13	-110785
			13.90	18.7	30.60	0.15	-112721
			10.29	18.7	30.70	0.17	-112492
			15.16	16.2	24.40	0.03	-108855
			18.16	16.2	23.90	0.07	-108501
			14.84	16.2	23.90	0.09	-106113
			15.23	16.2	24.30	0.13	-113500
			11.80	16.2	24.45	0.15	-115953
			13.45	16.2	24.55	0.17	-114327
			15.45	16.2	25.90	0.21	-114083
			20.88	16.2	26.00	0.25	-112451
9.97	16.2	26.20	0.26	-111429			
Среднее							-112186 ± 1905

<sup>1</sup>  $Q$  - тепловой эффект, связанный с растворением твердого вещества при  $T_r$  в жидком Al при  $T_s$ ;

<sup>2</sup> В качестве ванны с растворителем использовали алюминий высокой чистоты 99.995%;

<sup>3</sup> Стандартные ошибки  $u$  равны  $u(p) = 1350$  Па,  $u(m) = 0,01$  мг,  $u(m_s) = 0.1$  мг,  $u(T_r) = 0,05$  °С,  $u(T_s) = 0,05$  °С;

<sup>4</sup> Стандартная ошибка концентрации в ванне  $u$  составляет 0,01 ат.%.

Таблица 3.41 – Сравнение наших данных с литературными данными для энтальпии образования интерметаллических соединений системы Fe-Ce при 298 К

Соединение	Наши данные		$\Delta H_f^\circ$ , Дж/моль/атом	Литературные данные $\Delta H_f^\circ$ , Дж/моль/атом
	Состав сплава (ат.%)			
	Fe	Ce		
Fe <sub>17</sub> Ce <sub>2</sub>	89.0	11.0	+2502 ± 1153	-1600 ± 2800 калориметрия прямой реакции [46] +1500 прогноз Miedema [188] +1000 прогноз <i>ab-initio</i> [46] +400 расчет [38]
Fe <sub>2</sub> Ce	66.6	33.4	-11321 ± 3412	-4800 расчет [38]

где *s* – твердое вещество, которое растворяется в чистом Al, *T<sub>r</sub>* – комнатная температура (298,15 К), *T<sub>s</sub>* – температура внутри калориметра, которая постоянна и составляет 800 °С. Экспериментальные данные для чистых элементов и тройных сплавов приведены в табл. 3.34 и 3.38, соответственно. Стандартная энтальпия образования тройной фазы Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Ce<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) разного химического состава (при 298,15 К) определена по формуле:

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_x\text{Mn}_y\text{Ce}_z) = x \cdot \Delta H(4) + y \cdot \Delta H(5) + z \cdot \Delta H(6) - \Delta H(7) \quad \dots(10)$$

где  $\Delta H(4)$ ,  $\Delta H(5)$ ,  $\Delta H(6)$  и  $\Delta H(7)$  – тепловые эффекты из уравнений (6) - (9). Энтальпию образования рассчитывали как сумму теплового эффекта растворения Fe, Mn, Ce и исследованных сплавов с учетом состава, используя уравнение (10). Полученные значения энтальпии образования  $\Delta H_f^\circ$  приведены в таблице 3.43 и на рис. 3.55.

Полученные экспериментальные результаты показывают, что по мере увеличения содержания Mn энтальпия образования  $\tau_1$  становится более отрицательной. Экстраполяцию до нулевой концентрации Mn можно считать лишь оценочной из-за нелинейного поведения изменения энтальпии образования; однако можно оценить, что значение  $\Delta H_f^\circ$  для фазы  $\alpha\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ , которая имеет ту же кристаллическую структуру, что и тройное соединение Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Ce<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ), будет либо очень близко к значению для ромбоэдрической модификации  $\beta\text{Fe}_{17}\text{Ce}_2$ , либо более положительным. Это отчасти объясняет трудности, связанные с получением низкотемпературной модификации этой фазы.

Таблица 3.42 – Тепловой эффект  $Q^1$  после сброса исследованных соединений с массой  $m$ , от комнатной температуры  $T_r$  до температуры растворителя<sup>2</sup>  $T_s = 800$  °C при атмосферном давлении  $P = 101325 \pm 1350$  Па<sup>3</sup> в атмосфере Ar

Соединение	Состав сплава <sup>4</sup> , ат.%			$m$ (мг)	$m_s$ (г)	$T_r$ (°C)	Концентрация в ванне после сброса <sup>5</sup> (ат.%)	$Q$ , Дж/моль
	Fe	Mn	Ce					
Fe <sub>11</sub> Mn <sub>6</sub> Ce <sub>2</sub>	57.9	31.6	10.5	12.20	19.0	27.60	0.03	-81840
				10.41	19.0	27.60	0.05	-81448
				18.05	19.0	27.60	0.09	-81714
Среднее								-81667 ± 231
Fe <sub>12.6</sub> Mn <sub>4.4</sub> Ce <sub>2</sub>	66.5	23.0	10.5	17.37	18.0	27.20	0.04	-86655
				11.05	18.0	27.20	0.07	-86430
				10.93	18.0	27.20	0.09	-86332
Среднее								-86473 ± 191
Fe <sub>13.1</sub> Mn <sub>3.9</sub> Ce <sub>2</sub>	69.0	20.5	10.5	18.78	18.5	32.10	0.04	-89633
				14.11	18.5	32.10	0.07	-89448
				14.61	18.5	32.10	0.11	-89923
Среднее								-89668 ± 276

<sup>1</sup>  $Q$  - тепловой эффект, связанный с растворением твердого вещества при  $T_r$  в жидком Al при  $T_s$ ;

<sup>2</sup> В качестве ванны с растворителем использовали алюминий высокой чистоты 99.995%;

<sup>3</sup> Стандартные ошибки  $u$  равны  $u(p) = 1350$  Па,  $u(m) = 0,01$  мг,  $u(m_s) = 0.1$  мг,  $u(T_r) = 0,05$  °C,  $u(T_s) = 0,05$  °C.

<sup>4</sup> Стандартная ошибка концентрации в ванне  $u$  составляет 0,01 ат.%.

<sup>5</sup> Относительная стандартная ошибка для  $Q$  равна  $u_r(Q) = 0,01$ .

Таблица 3.43 – Энтальпия образования при 298.15 К тройного соединения Fe<sub>13.1-11.0</sub>Mn<sub>3.9-6.0</sub>Ce<sub>2</sub> ( $\tau_1$ ) системы Fe-Mn-Ce

Соединение	Состав сплава (ат.%)			$\Delta_f H^\circ$ , (Дж/моль/атом)
	Fe	Mn	Ce	
Fe <sub>11</sub> Mn <sub>6</sub> Ce <sub>2</sub>	57.9	31.6	10.5	-7038 ± 1051
Fe <sub>12.6</sub> Mn <sub>4.4</sub> Ce <sub>2</sub>	66.5	23.0	10.5	-4841 ± 1047
Fe <sub>13.1</sub> Mn <sub>3.9</sub> Ce <sub>2</sub>	69.0	20.5	10.5	-2404 ± 1069

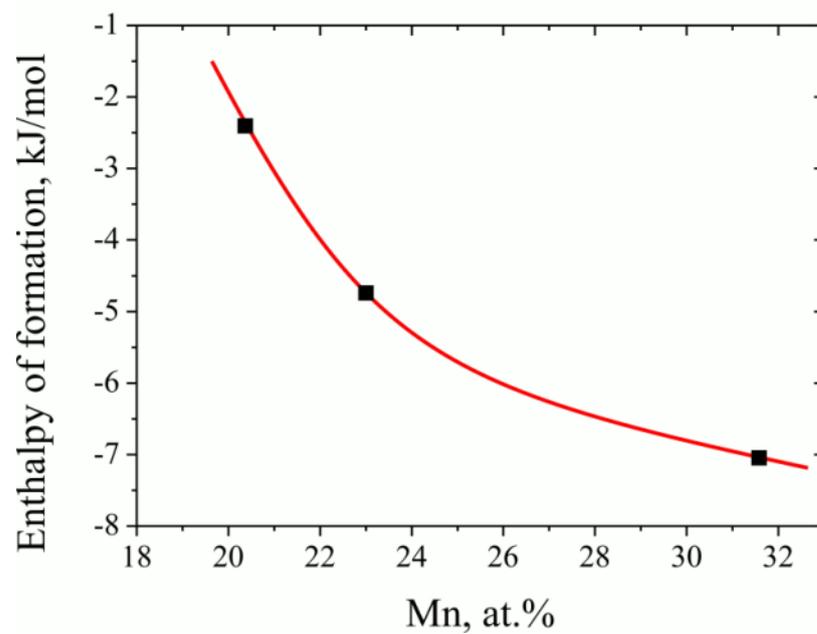


Рисунок 3.45 – Энтальпия образования при 298.15 К тройного соединения  $\text{Fe}_{13.1-11.0}\text{Mn}_{3.9-6.0}\text{Ce}_2$  ( $\tau_1$ ) системы Fe-Mn-Ce от содержания Mn

## ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

6. В системе Ce-Fe-Co установлено образование двух непрерывных рядов твердых растворов  $\text{Ce}_2(\text{Co,Fe})_{17}$  (структура типа  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$ ,  $hR57\text{-}R\bar{3}m$ ) и  $\text{Ce}(\text{Co,Fe})_2$  (структура типа  $\text{MgCu}_2$ ,  $cF24\text{-}Fd\bar{3}m$ ) как при температуре солидус так и при 900 °С, которые содержат 11 и 33,3 ат.% Ce, соответственно, путем взаимного замещения атомов Fe и Co. Показано, что большинство бинарных фаз, за исключением  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ , обладают значительной

растворимостью третьего компонента. Все бинарные фазы имеют переменный состав по концентрациям Fe и Co при постоянном содержании Ce.

7. При исследовании тройной системы Ce-Fe-Ni найдено новое бинарное соединение  $Ce_5Ni_{19}$ . Установлена его кристаллическая структура как ромбоэдрическая (структура типа  $Ce_5Co_{19}$ ,  $hR72-R-3m$ ) с параметрами решетки  $a = 4.924$  (1),  $c = 48.418$  (5) Å. Показано, что соединение образуется по перитектической реакции  $L + CeNi_5 \rightleftharpoons Ce_5Ni_{19}$  при 1123 °С.

8. Показано, что фаза ( $\gamma$ Fe,Ni) играет доминирующую роль в формировании фазовых равновесий в тройной системе Fe-Ni-La, область ее первичной кристаллизации занимает наибольшую часть поверхности ликвидус, а поверхность солидуса системы характеризуется сосуществованием ( $\gamma$ Fe,Ni)-фазы с практически всеми фазами ограничивающих бинарных систем, кроме  $La_5Ni_{19}$  и  $LaNi_3$ .

9. Установлено образование непрерывного ряда твердого раствора  $Ce(Fe,Ni)_2$  между изоструктурными фазами Лавеса  $CeFe_2$  и  $CeNi_2$  (структура типа  $MgCu_2$ ,  $cF24-Fd-3m$ ) при температуре солидус, а также при 750 °С, который расположен вдоль изоконцентраты 33,3 % (ат.) Ce путем взаимного замещения атомов Fe и Ni. Показано, что практически все бинарные фазы, за исключением  $Ce_2Fe_{17}$ , обладают значительной растворимостью третьего компонента. Все бинарные фазы имеют переменный состав по концентрациям Fe и Ni при постоянном содержании Ce.

10. Измерены энтальпии образования фазы Лавеса-C15  $Fe_2Ce$  и тройной фазы  $Fe_{13.3-11.0}Mn_{3.7-6.0}Ce_2$  ( $\tau_1$ ) системы Fe-Mn-Ce методом калориметрии сброса. Показано, что энтальпия образования тройной фазы  $\tau_1$ , которая имеет тот же тип кристаллической структуры, что и  $\alpha$ - $Fe_{17}Ce_2$ , имеет более положительные значения, чем ромбоэдрическая модификация  $\beta$ - $Fe_{17}Ce_2$ . При этом гексагональная низкотемпературная модификация  $\alpha$ - $Fe_{17}Ce_2$  не наблюдалась.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Buschow K.H.J., Intermetallic compounds of rare-earth and 3d transition metals // Reports on Progress in Physic. –1977. –Vol. 40, No.10. –P. 1179-1256.
- [2] Buschow K.H.J., Hydrogen absorption in intermetallic compounds// Handbook on the physics and chemistry of rare earths. –1984 . –Vol. 6. –P. 1-111.
- [3] Scoboria P., Harrus A., Andraka B., Mihalisin T., Raaen S., Parks R.,  $L_{III}$  absorption, resistivity, and susceptibility studies of the  $Ce(Ni_{1-x}Co_x)_2$  and  $Y(Ni_{1-x}Co_x)_2$  systems // Journal of Appl. Phys. –1984. – Vol. 55, No. 6. – P. 1969 -1971.
- [4] Buschow K.H.J., Wohlfarth E.P. (Ed.), Handbook on Ferromagnetic Materials. –Vol 1, Norfla-Holland Pub., Amsterdam. –1980. Ch. 4.
- [5] Lange R.J., Fisher I.R., Canfield P.C., Antropov V.P., Lee S.J., Harmon B.N., Lynch D.W., Observation of a metamagnetic phase transition in an itinerant 4f system via the magneto-optic Kerr effect  $Ce(Fe_{1-x}Co_x)_2$  // Physical Review B. – 2000. – Vol. 62, No. 11. – P. 7084.
- [6] Buschow K., Wieringen J. Van, Crystal Structure and Magnetic Properties of Cerium-Iron Compound // Phys. Status Solidi. – 1970. –Vol. 42. – P. 231-239.
- [7] Farrell J., Wallace W. E. Magnetic characteristics of  $CeFe_2$  // The Journal of Chemical Physics. – 1964. – Vol. 41, No. 5. – P. 1524-1525.
- [8] Meyer C., Hartmann-Boutron F., Gros Y., Berthier Y., Buevoz J.L., Detailed study of  $NdFe_2$  and additional results relative to  $PrFe_2$  and  $YbFe_2$  Comparison with other  $REFe_2$  compounds // Journal de Physique. –1981. –Vol. 42, No.4. –P. 605-620.
- [9] Buschow K.H.J. New developments in hard magnetic materials // Reports on Progress in Physics. – 1991. – Vol. 54, No. 9. – P. 1123.
- [10] Kuchin A.G., Pirogov A.N., Khrabrov V.I., Teplykh A.E., Ermolenko A.S., Belozarov E.V. Magnetic and structural properties of  $Ce_2Fe_{17-x}Mn_x$  compounds // Journal of alloys and compounds. – 2000. – Vol. 313, No. 1-2. – P. 7-12.
- [11] Prokhnenko O., Arnold Z., Kamarád J., Ritter C., Isnard O., Kuchin A., Helimagnetic order in the re-entrant ferromagnet  $Ce_2Fe_{15.3}Mn_{1.7}$  // Journal of applied physics. – 2005. – Vol. 97, No. 11. – P. 909.
- [12] Guo Z., Zhang Z., Wang B., Zhao X., Giant magnetostriction and spin reorientation in quaternary  $(S0.9Pr_{0.1})(Fe_{1-x}Co_x)_2$  // Physical Review B. –2000. –Vol. 61, No.5. –P. 3519.
- [13] Wang B., Guo Z., Zhang Z., Zhao X., Busbridge S., Structure and magnetostriction of  $Pr_xDy_{1-x}Fe_2$  and  $Pr_{0.4}Dy_{0.6}(Fe_{1-y}M_y)_2$  alloys (M = Co, Ni) // Journal of applied physics. –1999. – Vol.85, No. 5. – P. 2805-2809.

- [14] Wallace W. E., Aoyagi M., Magnetische Eigenschaften der Lanthanid-Nickel-Verbindungen  $\text{LnNi}_5$  // Monatshefte für Chemical Monthly. – 1971. – Vol. 102, No. 5. – P. 1455-1461.
- [15] Pourarian F., Pedziwiatr A., Wallace W.E., Magnetic properties of  $\text{RNi}_4\text{Fe}$  alloys (R= La, Ce, or Y) // Journal of applied physics. – 1984. – Vol. 55, No. 6. – P. 1981-1983.
- [16] Pourarian F., Liu M.Z., Lu B.Z., Huang M.Q., Wallace W.E., Magnetic and crystallographic characteristics of  $\text{CeNi}_{5-x}\text{M}_x$  (M = Fe, Mn) alloys and their hydrides // Journal of solid state chemistry. –1986. –Vol. 65, No. 1. –111-117.
- [17] Huang M.Q., Wallace W.E., McHenry M.E., Chen Q., Ma B.M., Soft magnetic properties of  $\text{LaCo}_{13}$  and  $\text{La}(\text{Co,Fe})_{13}$  alloys // Journal of applied physics. – 1998. – Vol. 83, No.11. – P. 6471-6473.
- [18] Velge W., Buschow K.H.J., Magnetic and crystallographic properties of some rare earth cobalt compounds with  $\text{CaZn}_5$  structure // Journal of Applied Physics. – 1968. – Vol. 39, No. 3. – P. 1717-1720.
- [19] Guidotti R. A., Atkinson G.B., Wong M.M., Hydrogen absorption by rare earth-transition metal alloys // Journal of the Less Common Metals. – 1977. – Vol. 52, No. 1. – P. 13-28.
- [20] Sandrock G., A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view // J. Alloys Compd. –1999. –Vol. 293. –P.877-888.
- [21] Zavyalov A.S., Sandormirskiy M.M., The effect of rare earth elements on the structure of steel // Russ. Metall. Min. – 1964. – Vol. 3. – P.77–84.
- [22] Raman A., Uses of rare earth metals in alloys in metallurgy Part I Applications in Ferrous materials // Zeitschrift für Metallkunde. – 1976. – Vol. 67. – P. 780-789.
- [23] Gschneidner K., Calderwood F., Intra Rare Earth Binary Alloys: Phase Relationships Lattice Parameters and Systematics: in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, –1986. – Vol.8. – P. 1-16.
- [24] Massalski T.B. (Ed), Binary Alloy Phase Diagrams: 2nd Edition: ASM International, Metals Park, OH. – 1990.
- [25] Kubaschewski O., Iron - Binary Phase Diagrams // Springer-Verlag, Berlin. – 1982. – P. 57-59.
- [26] Okamoto H., Fe-La (Iron-Lanthanum), Phase Diagrams of Binary Iron Alloys, ASM International, Materials Park, OH. – 1993. – P. 192-193.
- [27] Zhang W., Li C., The Fe-La (iron-lanthanum) system // J. Phase Equilibria. – 1197. – Vol. 18, No.3. –P. 301-304.
- [28] Marazza R., Riani P., Cacciamani G., Critical Assessment of Iron Binary Systems with Light Rare Earths La, Ce, Pr, and Nd // Inorg. Chim. Acta. – 2008. – Vol. 361. – P.3800-3806.

- [29] Spedding F., Daane A., *The Rare Earth*, John Wiley & Sons, Inc., New York. – 1961. – P. 280-281.
- [30] Richerd J., Effects of lanthanum and cerium on the refining of iron: reactions with oxygen, sulfur, and dissolve // *J. Mem. Sci. Rev. Metall.* – 1962. – Vol. 59. – P. 527-44,597-615, in French.
- [31] Kepka M., Skala J., *Effect of Rare-Earth Elements on Properties of Steels*, Hutnik (Prague). – 1972. – Vol. 22, No.1. – P. 12-17, in Czech.
- [32] Haefling J., Daane A., *Institute for Atomic Research, Iowa State College; Iron-Lanthanum System.* – 1961.
- [33] Rolla L., Iandelli A., *Contribution to the knowledge of rare earth metals and their compounds: the La-Mn alloys* // *Ber. Deut. Chem. Ges.* – 1942. – Vol. 75. – P. 2091-2095, in German.
- [34] Iandelli A., *Alloys from Cerium and Manganese* // *Atti Accad. Nazl. Lincei, Rend.* – 1952. – Vol. 13. – P.265-268.
- [35] Savitskii E.M., *Rare Metals and Alloy. Dom Tekhniki, Moscow.* – 1959, in Russian.
- [36] Savitskii E.M., *Rare-Earth Metals, Metalloved Term. Obrab. Met* 9. – 1961. – P. 28, in Russian.
- [37] Povoden-Karadeniz E., Grundy A., Chen M., Ivas T., Gauckler L., *Thermodynamic Assessment of the La-Fe-O System* // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* – 2009. –Vol. 30, No. 4. – P. 351-366.
- [38] Konar B., Kim J., Jung I., *Critical Systematic Evaluation and Thermodynamic Optimization of the Fe-RE System: RE = La, Ce, Pr, Nd and Sm* // *J. Phase Equilibria and Diffusion.* – 2016. – Vol. 37, No. 4. – P. 438-458.
- [39] Gschneidner K.A., Verkade M.E., *Selected Cerium Phase Diagrams Document IS-RIC-7.* Iowa State University, Rare-Earth Information Center. – 1974. – P. 28-29.
- [40] Okamoto H., *Ce-Fe (cerium-iron)* // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion.* – 2008. – Vol. 29, No. 1. – P. 116-117.
- [41] Su X., Tedenac J-C., *Thermodynamic modeling of the ternary Ce-Fe-Sb system: Aseessment of the Ce-Sb and Ce-Fe systems* // *Calphad.* –2006. –Vol. 30. –P. 455-460.
- [42] Chuang Y., Wu C., Shao Z., *Investigation of the Ce-Fe binary system* // *J. Less Common Met.* –1987. –Vol. 136, No.1. –P.147.
- [43] Kalychak Y., Bodak O.I, *Solubility of manganese and chromium in the Laves phases CeFe<sub>2</sub>, CeCo<sub>2</sub> and CeNi<sub>2</sub>* // *Metallofizika (Akademiya Nauk Ukrainskoi SSR, Institut Metallofiziki)* . – 1974. – Vol.52. –P. 119-121, in Russian.

- [44] Forsthuber M., Lehner F., Wiesinger G., Hilscher G., Huber T., Gratz E., Wortmann G., Unstable magnetic ordering in  $\text{Ce}(\text{Fe}_{1-y}\text{X}_y)_2$ , X=equal Al, Ga, Si, Ru, Co // *J. Magn. Magn. Mater.* – 1990. – Vol. 90/91. – P. 471-473.
- [45] Kramp S., Febri M., l'Héritier Ph., Ezekwenna P., Joubert J.C., Synthesis of magnetic intermetallics and their interstitial hydrides // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 1996. – Vol. 157/158. – P. 73-75.
- [46] Meschel S., Nash P., Gao Q., Wang J., Du Y., The Sudard Enthalpies of Formation of Some Binary Intermetallic Compounds of Lanthanide-Iron Systems by High Temperature Direct Synthesis Calorimetry // *J. Alloys Comp.* – 2013. – Vol. 554. – P. 232-239.
- [47] Gustafson P., A Thermodynamic Evaluation of the Fe-C System // *Scand. J. Metall.* – 1985. – Vol. 14, No. 5. – P. 259-267.
- [48] Naraghi R., Selleby M., Ågren J., Thermodynamics of stable and metastable structures in Fe–C system // *Calphad.* – 2014. – Vol. 46. – P.148-158.
- [49] Hallstedt B., Djurovic D., von Appen J., Dronskowski R., Dick A., Körmann F., Hickel T., Neugebauer J., Thermodynamic properties of cementite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) // *Calphad.* – 2010. – Vol. 34, No. 1. – P. 129-133.
- [50] Fasiska E., Jeffrey G., On the cementite structure // *Acta Crystallogr.* – 1965. – No.1. – P. 463-471.
- [51] Eremenko V.N., Velikanova T.Y., Gordiychuk O.V., Carbides of the Rare Earth Metals, Diagrams of the Systems RE-C // Kiev, Naukova Dumka. – 1992. –P. 1-160, in Russian.
- [52] Peng Y., Du Y., Zhang L., Sha C., Liu S., Zheng F., Zhao D., Yuan X., Chen L., Thermodynamic modeling of the C–RE (RE = La, Ce and Pr) systems // *Calphad.* – 2011. – Vol. 35, No.4. – P. 533-541.
- [53] Bowman A.L., Krikorian N.H., Arnold G.P., Wallace T.C., Nereson N.G., The Crystal Structures of  $\text{LaC}_2$  // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry.* – 1968. –Vol. 24, No. 3. – P. 459-460.
- [54] Jones D.W., McColm I.J., Yerkess J., Tetragonal and cubic crystal structures of some binary and ternary metal dicarbides in the series Ce-Er, Ce-Lu, U-La, and U-Ce // *J. Solid State Chemistry.* – 1991. – Vol. 92, No. 2. – P. 301-311.
- [55] Wang L., Lin Q., Ji J., Lan D., New study concerning development of application of rare earth metals in steels // *J. Alloys Compd.* – 2006. – P. 384-386.
- [56] Bowman A.L., Krikorian N.H., Arnold G.P., Wallace T.C., Nereson N.G., LA-DC-8451 CESTI 7. – 1967.
- [57] Spedding F.H., Gschneidner K. , Daane A.H., *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. Soc.* – 1959. – Vol. 215. – P. 192-199.

- [58] Bonhomme F., Gosselin P.A., Crystal Chemical Investigation of the System Ce-B-C // Thesis, INSA, Rennes, France – 1988. – P. 1-80, in French.
- [59] Khvan A.V., Fartushna I.V., Mardani M., Dinsdale A.T., Cheverikin V.V., An experimental investigation of the liquidus projection in the Fe-Ce-C system // *J. Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 651. – P. 350-356.
- [60] Park H., Stadelmaier H., Jordan L., The ternary system Iron-Cerium-Carbon // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1982. – Vol. 73. – P. 399-402.
- [61] Winchell P., Baldwin N.L., Mass spectrometric-Knudsen cell study of cerium dicarbide sublimation and thermal and x-ray analyses of cerium dicarbide // *J. Phys. Chem.* –1967. –Vol. 71. –P. 4476–4479.
- [62] Atoji M., Williams D.E., Neutron-Diffraction Studies of  $\text{La}_2\text{C}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{C}_3$ ,  $\text{Pr}_2\text{C}_3$ , and  $\text{Tb}_2\text{C}_3$  // *J. Chem. Phys.* –1961. –Vol.35. –P. 1960–1966.
- [63] Witusiewicz V.T., Sommer F., Mittemeijer E.J., Reevaluation of the Fe-Mn phase diagram // *Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – Vol. 25, No. 4. –P. 346-354.
- [64] Huang W., An assessment of the Fe-Mn system // *Calphad*. – 1989. – Vol. 13, No. 3. – P. 243-252.
- [65] Takahashi T., Ukai T., Mori N. On the magnetic structure of noncollinear  $\gamma\text{-Fe}_{70}\text{Mn}_{30}$  // *Journal of applied physics*. – 1988. – Vol. 63, No. 8. – P. 3611-3613.
- [66] Walters F.M. Jr., Wells C. *Trans. Am. Soc. Met.* –1935. –Vol. 23. –P. 727–750.
- [67] Li C.M., Sommer F., Mittemeijer E.J. Characteristics of the  $\gamma \rightarrow \alpha$  transformation in Fe–Mn alloys // *Materials Science and Engineering: A*. – 2002. – Vol. 325, No. 1-2. – P. 307-319.
- [68] Parr I.G., X-Ray Investigation of the Epsilon Phase in an Fe-Mn Alloy // *Journal of the Iron and Steel Institute*. – 1952. – Vol. 171. – P.137-141.
- [69] Ohnuma I., Enoki H., Ikeda O., Kainuma R., Ohtani H., Sundman B., Ishida K., Phase equilibria in the Fe-Co binary system // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50. – P. 379-393.
- [70] Herbstein F. H., Snyman J. A., Identification of Eckstrom-Adcock Iron Carbide as  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  // *Inorg. Chem.* – 1964. – Vol. 3. – P. 894–896.
- [71] Osmond F. *Alloys of Iron and Nickel* // *Comptes Rendus*. – 1899. – V. 128. – P. 304.
- [72] Swartzendruber L., Itkin V., Alcock C., The Fe-Ni (Iron-Nickel) System // *J. Phase Equilibria*. – 1991. – Vol. 12. – P. 288-312.
- [73] Yang C., Williams D., Goldstein J., A Revision of the Fe-Ni Phase Diagram at Low Temperatures ( $<400^\circ\text{C}$ ) // *J. Phase Equilibria*. – 1996. – Vol. 17. – P. 522-531. Lee B., Lee D.,
- [74] Xing Z., Gohil D., Dinsdale T.A., Chart, NPL Report DMA: A. – 1985. – Vol. 103. – plus private communication from B. Sundman, quoted by [1987Jan].

- [75] Formulation of the A1/L12 Atomic Ordering Energy and a Thermodynamic Analysis of the Fe-Ni System // *Calphad*. – 1988. – Vol. 12. – P. 393-403.
- [76] Cacciamani G., Dinsdale A., Palumbo M., Pasturel A., The Fe-Ni System: Thermodynamic Modelling Assisted by Atomistic Calculations // *Intermetallics*. – 2010. – Vol. 18, No. 6. – P. 1148-1162.
- [77] Dreval L., Turchanin M., Agraval P., Thermodynamic Assessment of the Cu-Fe-Ni System // *J. Alloys Compd.* – 2014. – Vol. 587. – P. 533-543.
- [78] Rossiter P., Jago R., Towards a True Fe-Ni Phase Diagram // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* – 1984. – Vol. 21. – P. 407-411.
- [79] Wang C.P., Wang J., Liu X.J., Ohnuma I., Kainuma R., Ishida K., Thermodynamic assessment of the Co-La and Mo-La systems // *Journal of Alloys and Compounds*. –2008. – Vol. 453, No. 1-2. – P. 174-179.
- [80] Buschow K.H.J., Velge W.A.J.J., Phase relations and intermetallic compounds in the lanthanum-cobalt system // *J. Less-Common Met.* – 1967. – Vol. 13. – P. 11-17.
- [81] Ray A. E. Review of the Binary Rare Earth-Co Alloy Systems // *Cobalt*. – 1974. – No. 1. – C. –P.13-20.
- [82] Khan Y., Intermetallic compounds in the cobalt-rich part of the R-cobalt systems (R = Ce, La, Ce-La) // *J. Less. Common Metals*. – 1974. – Vol. 34, No. 2. – P. 191-200.
- [83] Ray A.E., Strnat K.J, Magnetic properties of rare earth Cobalt phase  $R_5Co_{19}$  // *IEEE Transactions on magnetics*, 1975. – Vol. 11, No. 5. – P. 1429-1430.
- [84] Gignoux D., Lemaire R., Mendia Monterroso R., Moreau J.M., Schweizer J., Antiferromagnetism in the La-Co system. *Physica B+C // Physics of Condensed Matter and Atomic, Molecular and Plasma Physics, Optics*–(1985) – Vol. 130– P. 376-378
- [85] An X.H., Gu Q.F., Zhang J.Y., Chen S.L., Yu X.B., Li Q., Experimental investigation and thermodynamic reassessment of La-Ni and  $LaNi_5$ -H systems // *Calphad*. – 2013. – Vol. 40. – P. 48-55.
- [86] Virkar A.V., Raman A., Crystal structures of  $AB_3$  and  $A_2B_7$  rare earth-nickel phases // *Journal of the Less-Common Metals*. – 1969. – Vol.18. – P. 59-66.
- [87] Liu L., Jin Z., Thermodynamic Reassessment of the La-Ni System // *Z. Metallkd.* – 2000. – Vol. 9, No.9. – P. 739-43.
- [88] Dischinger J., Schaller H.J., On the constitution and thermodynamics of Ni-La alloys // *J. Alloys Compds.* – 2000. – Vol. 312. – 201-210.
- [89] Yamamoto T., Inui H., Yamaguchi M., Sato K., Fujitani S., Yonezu I., Nishio K., Microstructures and hydrogen absorption/desorption properties of LaNi alloys in the

composition range of La<sub>77.8</sub>~ 83.2 at.% Ni// *Acta Mater.* –1997. –Vol. 45, No. 12. –P. 5213-5221.

[90] Zhang, De Yuan, Jinke Tang, and K. A. Gschneidner. A Redetermination of the La-Ni Phase Diagram from LaNi to LaNi<sub>5</sub> (50 to 83.3 at.% Ni)// *Materials Science Forum.* –1191–vol. 70– pp. 467-480.

[91] Férey A., Cuevas F., Latroche M., Knosp B., Bernard P., Elaboration and characterization of magnesium-substituted La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> hydride forming alloys as active materials for negative electrode in Ni-MH battery // *Electrochimica Acta.* – 2009. – Vol. 54, No. 6. – P. 1710-1714.

[92] Van Vucht J.H.N., Buschow K.H.J., The crystal structure of La<sub>2</sub>Ni<sub>3</sub> // *Journal of the Less Common Metals.* – 1976. – Vol. 46, No. 1. – P. 133-138.

[93] Paul Boncour V., Lindbaum A., Latroche M., Heathman S., Homogeneity range and order-disorder transitions in R<sub>1-x</sub>Ni<sub>2</sub> Laves phase compounds // *Intermetallics.* – 2006. – Vol. 14. – P. 483-490.

[94] Dwight A.E., Conner R.A. Jr., Downey J.W., Equiatomic Compounds of the Transition and Lanthanide Elements With Rh, Ir, Ni and Pt // *Acta Crystallogr.* – 1965. – Vol. 18, No. 5. – P. 835-839.

[95] Fischer P., Hälg W., Schlapbach L., Yvon K., Neutron and X-ray diffraction investigation of deuterium storage in La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub> // *Journal of the Less Common Metals.* – 1978. – Vol. 60, No. 1. – P. 1-9.

[96] Lemaire R., Paccard D. Structure cristallographique des composés intermétalliques T<sub>3</sub>Ni, T désignant un métal de terre rare ou l'yttrium // *Bulletin de Minéralogie.* – 1967. – Vol. 90, No. 3. – P. 311-315.

[97] Ivanchenko V., Kobzenko G., Svechnikov V. Phase equilibria in La-Ni system // *Dopov. Akad. Nauk. Ukr. RSR. A 1* (1982) P. 83-86.

[98] Garde C.S., Ray J., Chandra G., Resistivity and thermopower studies on La<sub>3</sub>X (X = Al, Sn, In, Ru, Ir, Co, Ni, Ge, Ga) systems // *J. Alloys and Compounds.* –1993. – Vol. 198. – P. 165-172.

[99] Tang C., Du Y., Zhang L., Xu H., Zhu Z., Thermodynamic assessment of the Ce–Mn system // *Journal of Alloys and Compounds.* –2007. –Vol. 437, No. 1-2. – P. 102-106.

[100] Tang C., Du Y., Xu H., Hao S., Zhang L., Study on the nonexistence of liquid miscibility gap in the Ce-Mn system // *Journal of Mining and Metallurgy B Metallurgy.* – 2007. – Vol. 43, No. 1. – P. 21-28.

[101] Ghosh, P., Medraj, M., Thermodynamic Calculation of the Mg-Mn-Zn and Mg-Mn-Ce Systems and Re-Optimization of Their Constitutive Binaries // *Calphad.* – 2013. – Vol 41. – P. 89-107.

- [102] Su X., Zhang W., Du Z., A thermodynamic modelling of the Co–Ce system // *J. Alloys and Compounds*. – 1998. – Vol. 267. – P. 121-127.
- [103] Fujii H., Satyanarayana M.V., Wallace W.E., Magnetic and crystallographic properties of substituted  $\text{Ce}_2\text{Co}_{17-x}\text{T}_x$  compounds (T = Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zr, and Hf) // *Journal of Applied Physics*. – 1982. – Vol. 53, No. 3. – P. 2371-2373.
- [104] Hector L.G., Herbst J.F., Electronic and elastic properties of  $\text{RCo}_5$  and  $\text{RCo}_5\text{H}_n$  (R= La, Ce, Pr) // *J. alloys and compounds*. – 2004. – Vol. 379, No. 1. –P. 41-53.
- [105] Lu L., Yan Y., Du X., Wang W.Q., Zhang B., Su F., Zhang Z., Li S., Wang F., Jin H., Xia H., The crystallographic texture and magnetic anisotropy of melt-spun  $\text{CeCo}_{5.4}$  ribbon // *J. Magnetism and Magnetic Materials*. – 2009. – Vol. 321, No. 15. – P. 2382-2385.
- [106] Villars P., Calvert L., Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, 2'nd edition, ASM, Materials Park, Ohio. – 1991.
- [107] Khan Y., Feldmann D., Über die intermetallische Verbindung  $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$  und den Einfluss von La auf ihre Existenz // *J. Less Common Metals*. – 1973. – Vol. 33, No. 2. – P. 305-310.
- [108] Khan Y., Intermetallic compounds in the cobalt-rich part of the R-cobalt systems (R = Ce, La, CeLa) // *Journal of the Less-Common Metals*. –1974. – Vol. 34, No. 2. – P. 191-200.
- [109] A. Ray, A. Biermann, R. Harmer, E. Davison, Revised phase diagrams for the binary systems cerium-cobalt, praseodymium-cobalt, and neodymium-cobalt. Proceedings of the Rare Earth Research Conference, 10th, Arizona 2 (1973) 711-720.
- [110] Bodak O., Crystal Structure of  $\text{CeCo}_3$ ,  $\text{Ce}_2\text{Co}_7$  and  $\text{Ce}_3\text{Co}_8\text{Si}$  // *Visnik L'vivs'kogo (Derzhavnogo) Universitetu, Seriya Khimichna*. – 1971. –Vol. 12. –P. 22-25, in Ukrainian.
- [111] Park J., Ellerby M., McEwen K.A., De Podesta M., Superconductivity and magnetic order in  $\text{CeCo}_2$  // *J. magnetism and magnetic materials*. –1995. – Vol. 140. – P. 2057-2058.
- [112] Mansey R.C, Raynor G.V, Harris I.R., Rare-earth intermediate phases VI. Pseudo-binary systems between cubic laves phases formed by rare-earth metals with iron, cobalt, nickel, aluminum and rhodium // *J. Less-Common Met*. – 1968. – Vol. 14. – P. 337-347.
- [113] Larson A.C., Cromer D.T., The Crystal Structure of  $\text{Ce}_{24}\text{Co}_{11}$  // *Acta Crystallographica*. – 1962. – Vol. 15. – P. 1224-1227.
- [114] Xiong W., Du Y., Lu X., Schuster J., Chen H., Reassessment of the Ce-Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations // *Intermetallics*. – Vol. 15, No. 11. – P. 1401-1408.
- [115] Roof R.B., Larson A.C., Cromer D.T. The crystal structure of  $\text{Ce}_7\text{Ni}_3$  // *Acta Crystallogr*. – 1961. –Vol. 14. –P. 1084-1087.
- [116] Bobet J.L., Grigorova E., Chevalier B., Khrussanova M., Peshev P., Hydrogenation of CeNi: Hydride Formation, Structure and Magnetic Properties //,*Intermetallics*. –,2006. –Vol. 14,

No. 2. – P. 208-212.

[117] Nash P., Tung C.H., Ce-Ni (Cerium-Nickel). Phase Diagrams of Binary Nickel Alloys // P. 62-67.

[118] Lushnikov S., Verbetskii V., Glazkov V., Somenkov V., Structural properties of  $RT_3$  deuterides synthesized under high pressure of deuterium // J. Alloys and Compounds. – 2005. – Vol. 404/406. – P. 103-106.

[119] Yaroslavtsev A.A., Menushenkov A.P., Chernikov R.V., Clementyev E.S., Lazukov V.N., Zubavichus Ya.V., Veligzhanin A.A., Efremova N.N., Kuchin A.G., Griбанov A.V.,  $L_3$ -XANES spectroscopy of the valence-unstable cerium in intermetallic compounds with 3d metals // Russ. Metall. – 2011. – Vol. 7. – P. 640-645.

[120] Meyer Liautaud F., Pasturel A., Allibert C.H, Colinet C., Thermodynamic study of the valence state of cerium and hydrogen storage in  $Ce(Ni_{1-x}Cu_x)_5$  compounds // Journal of the Less-Common Metals. –1985. – Vol. 110. – P. 119-126.

[121] Flandorfer H., Rogl P., Hiebl K., Bauer E., Lindbaum A., Gratz E., Godart C., Magnetism and Valence Properties of  $Ce(Ni_{1-x}Ga_x)_5$  // Physica B (Amsterdam). – 1994. – Vol. 199/200. – P. 509-511.

[122] Santos D.M.F., Amaral L., Šljukić B., Macciò D., Saccone A., Sequeira C.A.C., Electrocatalytic activity of nickel-cerium alloys for hydrogen evolution in alkaline water electrolysis // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – Vol. 161, No. 4. – P. F386-F390.

[123] Gebhart J., Etter D., Tucker P., Proceedings of the sixth R.E. research conference. Ames, Rare Earth Information Centre. – (1967) . –P. 452-7.

[124] Palumbo M., Borzone G., Delsante S., Parodi N., Cacciamani G., Ferro R., Battezzati L., Baricco M., Thermodynamic Analysis and Assessment of the Ce-Ni System // Intermetallics. – 2004. – Vol. 12. – P. 1367-1372.

[125] Perkins R.H., Geoffrion L. A., and Biery J.C., Densities of Some Low-Melting Cerium Alloys // Metall. Trans. AIME. –1965. – No. 233. –P. 1703-1710.

[126] Zhang F., Gu L., J Rare Earths. –1983. –Vol. 3. –P. 56-69.

[127] Du Z., Yang L., Ling G., Thermodynamic Assessment of the Ce-Ni System // Journal of Alloys and Compounds. –2004. – Vol. 375. – P. 186-190.

[128] Xiong W., Du Y., Lu X., Schuster J., Chen H., Reassessment of the Ce-Ni binary system supported by key experiments and ab initio calculations // Intermetallics. – Vol. 15, No. 11. – P. 1401-1408.

- [129] Kharchenko O.I., Bodak O.I., Gladyshevskii E.I., Mazurenko B.I., The lanthanum-iron-cobalt system // *Visnik L'vivs'kogo (Derzhavnogo) Universitetu, Seriya Khimichna.* – 1975. – Vol. 17. –P. 16-20, in Ukrainian.
- [130] Kharchenko O.I., Bodak O.I., Gladyshevsky E.I. and Bondarenko L.V., 1976, Phase equilibria in La-Fe-Ni system // *Ann. Univ., Sect. AA, ed. M. Curie-Sklodowska, 1976/1977, Lublin Poland, 31-32, 131, in Polish*
- [131] Zhong X.P., Radwanski R.J., De Boer F.R., Jacobs T.H., Buschow K.H.J., Magnetic and crystallographic characteristics of rare-earth ternary carbides derived from  $R_2Fe_{17}$  compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 86. – P. 333-340.
- [132] Wang C., Dai S., Phase Equilibrium and Hydrogen Absorption of Ni-Fe-16.7 at.% La System // *Acta Metall. Sin. (China).* – 1986. – Vol. 22. – No. 6.
- [133] Fartushna I., Khvan A., Dinsdale A., Cheverikin V., Ivanov D., Kondratiev A., An experimental investigation of liquidus and solidus projections for the Fe–Mn–Ce system // *J. Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 654. – P. 424-434.
- [134] Fartushna I., Khvan A., Dinsdale A., Cheverikin V., Ivanov D., Kondratiev A., Phase equilibria in the Fe–Mn–Ce system at 900°C // *J. Alloys and Compounds.* – 2016. – Vol. 658. – P. 331-336.
- [135] Kalychak Y., Bodak O., Gladyshevskii E., The ternary system cerium-manganese-iron // *Visn. Lviv. Derzh. Univ., Ser. Khim.* –1974. –Vol. 16. –P. 11-15, in Ukrainian.
- [136] Critchley J.K., Low melting point alloys of cerium with iron, cobalt and plutonium, United Kingdom Atomic Energy Authority // *Research Group. Atomic Energy Research Establishment, Harwell, Berks, England, AERE-M-488.* – 1959. – P. 1-7.
- [137] Orimoloye K., Kevorkov D., Medraj M., Phase equilibria and magnetic phases in the Fe-rich regions of the Ce-Fe-{Ni, Si, Al}-B quaternary systems // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2018. – P. 289-295.
- [138] Harris I.R., Longworth G. X-ray and Mössbauer studies of the pseudo-binary system  $Ce(Fe_{1-x}Ni_x)_2$  // *Journal of the Less Common Metals.* – 1976. – Vol. 45, No. 1. – P. 63-77.
- [139] Oesterreicher H., Parker F.T., Misroch M., Giant intrinsic magnetic hardness in  $RFe_{5-x}Ni_x$  (R = rare earth, x = 4 to 5) // *Appl. Phys.* – 1978. – Vol. 16. – P. 185–189.
- [140] Marusin E.P., Investigation of ternary systems (Y, La, Ce)–(Fe, Co, Ni)–C (phase equilibria, crystal structures, and some physical properties of the compounds) // *Abstract of Candidate's Thesis (Chemical Sciences).* – 1982, in Russian.
- [141] Davaasuren B., Dashjav E., Kreiner G., Borrmann H., Kniep R. Reinvestigation and superstructure of  $La_{3.67}[Fe(C_2)_3]$  // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2009. – Vol. 182, No. 6. – P. 1331–1335.

- [142] Witte A.M., Jeitschko W., Preparation and Crystal Structure of the Isotypic Carbides  $\text{Ln}_{3.67}\text{TC}_6$  (Ln = rare earth elements; T = Mn, Fe, Ru) and  $\text{Eu}_{3.16}\text{NiC}_6$  // *Zeitschrift für Naturforschung B*. – 1996. – Vol. 51, No. 2. – P. 249-256.
- [143] Marusin E.P., Bodak O.I., Tsokol A.O., Fundamenskii V.S., Crystal structure of the  $\text{La}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  compound // *Kristallografiya*. –1985. –Vol. 30, No. 3. – P. 581-583, in Russian.
- [144] Gueramian M., Bezinge A., Yvon K., Muller J., Synthesis and magnetic properties of ternary carbides  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  (R = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu) with  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  structure type // *Solid State Communications*. – 1987. – Vol. 64, No. 5. – P. 639-644.
- [145] Babizhetskyy V., Alloy Systems and Compounds Containing Rare Earth Metals and Carbon // *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* // Elsevier. – 2017. – Vol. 52. – P. 1-263.
- [146] Raghavan V., The C-Ce-Fe (carbon–cerium–iron) system, Phase diagrams ternary iron alloys // *Indian Inst. Met.* – 1992. – Vol. 6. – P. 489-495.
- [147] Iuliia Fartushna, Andy Watson, C-Ce-Fe Ternary Phase Diagram Evaluation. MSI Eureka, Effenberg, G. (Ed.), MSI, Materials Science International, Stuttgart (2016). ID: 10.12806.1.0.
- [148] De Mooij D.M., Jacobs T.H., Keetels H.A.A., Eisses J., Nd-Fe-C Compounds; Phase Relations and Magnetic Properties // *Philips Nat, Lab. Unclass, Rep. 005/90 Eindhoven*. –1990. – P. 29.
- [149] Zhong X.P., Radwanski R.J., De Boer F.R., Jacobs T.H., Buschow K.H.J., Magnetic and crystallographic characteristics of rare-earth ternary carbides derived from  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  compounds // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2003. – Vol. 86. – P. 333-340.
- [150] Fuerst C.D., Herbst J.F., Formation of  $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{C}$  compounds (R = Y, Ce) by rapidsolidification // *J. Appl. Phys.* – 1991. – Vol. 69, No. 11. – P. 7727-7730.
- [151] Altounian Z., Chen X., Liao L.X., Ryan D.H., Ström-Olsen J.O., Structure and magnetic properties of rare-earth iron nitrides, carbides and carbonitrides // *Journal of applied physics*. – 1993. – Vol. 73, No. 10. –P. 6017-6022.
- [152] Sun H., Otani Y., Coey J.M.D., Gas-phase carbonation of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1992. – Vol. 104-107. – P. 1439-1440.
- [153] Zhong X.P., Radwański R.J., De Boer F.R., Jacobs T.H., Buschow K.H.J., Magnetic and crystallographic characteristics of rare-earth ternary carbides derived from  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  compounds // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2003. – Vol. 86. – P. 333-340.
- [154] Liao L.X., Chen X., Altounian Z., Ryan D.H., Structure and magnetic properties of  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{C}_x$  ( $x \sim 2.5$ ) // *Applied physics letters*. – 1992. – Vol. 60, No. 1. – P. 129-131.
- [155] Kraus W., Nolze G., POWDERCELL, Rev. 1.8a, Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin. – 1996.

- [156] WINXPOW Software, Stoe & Cie GmbH Darmstadt. – 1998.
- [157] T. Zienert and O. Fabrichnaya, Experimental investigation and thermodynamic assessment of the Al-Fe system. *J. Alloys Comp.*, 743 (2018) 795-811.
- [158] Y. Du, J. Wang, J. Zhao, J.C. Schuster, F. Weitzer, R. Schmid-Fetzer, M. Ohno, H. Xu, Z.-K. Liu, S. Shang, W. Zhang, *Int. J. Mater. Res.* 98 (9) (2007) 855-871.
- [159] H. Wang, Z. Li, Z. Chen, B. Yang, Thermodynamic optimization of the Ni-Al-Ce ternary system. *J. Phase Equilib. Diffus.*, 37(2) (2016) 222-228.
- [160] Nassau K., Cherry L.V., Wallace W.E., Intermetallic compounds between lanthanons and transition metals of the first long period: I—Preparation, existence and structural studies // *J. Physics and Chemistry of Solids.* – 1960. – Vol. 16, Nos. 1-2. – P. 123-130.
- [161] El-Masry N.A., Stadelmaier H.H., The ternary system Iron-Yttrium-Carbon, *Zeitschrift für Metallkunde.* – 1989. – Vol. 80. – P. 723-725.
- [162] Lin N., Xei F., Zhong T., Wu X., Tian W., Influence of adding various rare earths on microstructures and corrosion resistance of chromizing coatings prepared via pack cementation on P110 steel // *J. Rare Earths.* – 2010. – Vol. 28. – P. 301-304.
- [163] Gueramian M., Bezingue A., Yvon K., Muller J., Synthesis and magnetic properties of ternary carbides  $R_2Fe_{14}C$  ( $R = Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu$ ) with  $Nd_2Fe_{14}B$  structure type // *Solid state communications.* –1987. –Vol. 64, No. 5. – P. 639-644.
- [164] Duc N.H., Hien T.D., Magnetic properties of  $(Ce,R)(Fe,Al)_2$  compounds // *J. Magnetism and Magnetic Materials.* – 1995. – Vol. 140-144. – 1113-1114.
- [165] Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry 8th Edition, Vol. C12a, Rare Earth Elements; Compounds with Carbon, Springer, Berlin. – 1995.
- [166] Bonhomme F., Gosselin P.A., Crystal Chemical Investigation of the System Ce-B-C, Thesis, INSA, Rennes, France. – 1988. – P. 1-80, in French.
- [167] Levytskyy V.O., Compounds of the R-M-C systems ( $R = RE, M = 3d\text{-element}$ ) and their hydrides: synthesis, structure and properties // Thesis, 2015. –P. 159 (in Ukrainian).
- [168] Gerss M.H., Jeitschko W., Boonk L., Nientiedt J., Grobe J., Mörsen, A. Leson E., Preparation and Crystal Structure of Superconducting  $Y_2FeC_4$  and Isotypic Lanthanoid Iron Carbides // *Journal of Solid State Chemistry.* – 1987. – Vol. 70. – P. 19-28.
- [169] Davaasuren B., Borrmann H., Dashjav E., Kreiner G., Widom M., Schnelle W., Wagner R., Kniep R., Planar  $Fe_6$  cluster units in the crystal structure of  $RE_{15}Fe_8C_{25}$  ( $RE = Y, Dy, Ho, Er$ ) // *Angew. Chem.* – 2010. – Vol. 122. – P. 5824-5828.
- [170] Davaasuren B., Carbometalates: Intermediate phases in the ternary systems RE-T-C ( $RE = Y, La, Gd-Er; T = Cr, Fe, Ru$ ), Thesis, Technische Universität Dresden. – 2010. – P. 197.

- [171] Dusek M., Chapuis G., Schobinger Papamantellos P., Wilkinson C., Petricek V., Tung L.D., Buschow K.H.J., Modulated structure of  $\text{La}_2\text{Co}_{1.7}$  from neutron and X-ray diffraction data // *Acta Crystallographica, Section B: Structural Science*. – 2000. – Vol. 56. – P. 959-971.
- [172] Wang H., Li Z., Chen Z., Yang B., Thermodynamic optimization of the Ni-Al-Ce ternary system // *J. Phase Equilib. Diffus.* – 2016. – Vol. 37, No. 2. – P. 222-228.
- [173] Buschow K.H.J., The crystal structures of the rare-earth compounds of the form  $\text{R}_2\text{Ni}_{17}$ ,  $\text{R}_2\text{Co}_{17}$  and  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}$  // *Journal of the Less Common Metals*. – 1966. – Vol. 11, No. 3. – P. 204-208.
- [174] Wu C.H., Chuang Y.C., Jin X.M., Guan X.H., Reinvestigation of the Ce-Co System // *Zeitschrift für Metallkunde*. – 1991. – Vol. 82. – P. 621-625.
- [175] Powitskii E., Rare-Earth Metals // *Metalloved. Term. Obrab. Met.* – 1961. – Vol. 9. – P. 28, in Russian.
- [176] Prokhnenko O., Ritter C., Arnold Z., Isnard O., Teplykh A., Kamarád J., Pirogov A., Kuchin A., Effect of pressure and Mn substitution on magnetic ordering of  $\text{Ce}_2\text{Fe}_{17-x}\text{Mn}_x$  ( $x = 0, 1$ ) // *Appl. Phys. A*. – 2002. – Vol. 74, No. 1. –P. 610–612.
- [177] Tereshina E.A., Nikitin S.A., Andreev A.V., Tereshina I.S., Iwasieczko W., Drulis H., Effect of hydrogenation on magnetic properties of  $\text{R}_2\text{Fe}_{16}\text{M}$  single crystals ( $\text{R} = \text{Ce}, \text{Lu}, \text{and Y}$ ;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Si}, \text{Cr}, \text{and Ni}$ ) // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* – 2010. – Vol. 3, No. 2. – P. 88-94.
- [178] Norgren S., Hodaj F., Azay P., Colinet C., Experimental investigation on the enthalpies of formation of the  $\text{DyFe}_2$ ,  $\text{DyFe}_3$ ,  $\text{Dy}_2\text{Fe}_{17}$ ,  $\text{ErFe}_2$ , and  $\text{ErFe}_3$  intermetallic compounds // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 1998. – Vol. 29, No. 5. – P. 1367-1374.
- [179] Saadi N., Harmelin M., Legendre B., Determination of the formation enthalpy of crystalline and quasicrystalline phases of the Al-Cu-Fe system by solution calorimetry // *Journal de chimie physique*. – 1993. – Vol. 90. – P. 355-366.
- [180] Mathieu J.C., Jounel B., Desre P. and Bonnier E., Thermodynamics of Nuclear Materials // International Atomic Energy Agency, Vienna. – 1968.
- [181] Kek S., Rzyman C., Sommer F., Determination of the Enthalpy of Formation of Ternary  $\text{Ni}_3\text{Al}$ -Based Alloys // *An. Fis. Ser. B*. – 1990. – Vol. 86. – P.31-38.
- [182] Pasturel A., Chatillon-Colinet C., Guegan A.P., Achard J.C., Thermodynamic properties of  $\text{LaNi}_4\text{M}$  compounds and their related hydrides // *J. Less Common Metals*. – 1982. – Vol. 84. – P. 73-78.
- [183] Pisch A., Hodaj F., Chaudouet P., Colinet C., Standard enthalpies of formation of some Mn-Y and Mn-Sc intermetallic compounds // *Journal of alloys and compounds*. – 2002. – Vol. 319, Nos. 1-2. – P 210-213.

- [184] Legendre B., Li Y., Kolby P., Enthalpy of formation of the  $\alpha$ -phase AlMnSi. *Thermochimica Acta.* – 2000. – Vol. 354, Nos. 1-2. – P. 1-6.
- [185] Pasturel A., Chatillon-Colinet C., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Thermodynamic study of the valence state of ytterbium in YbAl<sub>2</sub> and YbAl<sub>3</sub> compounds // *J. Less Common Metals.* – 1983. – Vol. 90, No. 1. – P. 21-27.
- [186] Yamshchikov L.F., Lebedev V.A., Nichkov I.F., Raspopin S.P., Shein V.G., *Sov., Non Ferrous Met.* – 1983. – Vol. 11. – P. 128-38.
- [187] Sommer F., Keita M., Determination of the enthalpies of formation of intermetallic compounds of aluminium with cerium, erbium and gadolinium // *J. Less Common Metals.* – 1987. – Vol. 136, No. 1. – P. 95-99.
- [188] DeBoer F.R., Boom R., Mattens W.C.M., Miedema A.R., Niessen A.K., *Cohesion in Metals // Transition Metal Alloys*, Elsevier, Amsterdam. – 1989.