

УДК 546.+548.6+542.0

Р.В. КАЛАГОВА, А.И. МАРТИРЯН

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ Ce-Fe

Исследованы состав и структура интерметаллических соединений церия с железом в области от 10 до 33 атм.% церия. Приведена диаграмма состояния системы *Ce-Fe* в области исследуемых концентраций церия. Предложено для повышения магнитострикции и механических свойств сплава *Ce-Fe* сплавление компонентов проводить с более высоким содержанием церия, чем при стехиометрическом составе. Проведена сравнительная оценка магнитострикции, σ раст. и σ сжат. известного сплава $CeFe_2$ и сплава состава $Ce_{1-x}Fe_{2-x}$ с дополнительно упрочняющей фазой типа $CeCu_2$.

Известен интерес к сплавам на основе интерметаллических соединений редкоземельных металлов (РЗМ) с компонентами триады железа, превосходящих по своим характеристикам используемые в промышленности железо-кобальтовые и платино-кобальтовые магниты.

Наиболее эффективными для этой цели являются интерметаллические соединения кобальта с легкими РЗМ - такие, как $SmCo_5$, $NdCo_5$, $PrCo_5$ [1] и Sm_2Co_{17} , содержащие незначительные добавки железа и марганца [2]. Высокие значения величины намагниченности, магнитной анизотропии и магнитострикции, свойственные чистым РЗМ в твердом состоянии, сохраняются "в определенной мере" в их интерметаллических соединениях с переходными металлами до более высоких температур. Именно это свойство делает материалы на основе РЗМ перспективными для использования в различных областях науки и техники.

В настоящей статье был проведен кристаллохимический анализ двойных интерметаллических соединений наиболее лёгкого (средн РЗМ) и дешевого церия с железом, осуществлена сопоставительная оценка полученных результатов с существующими в литературе и показана возможность получения на основе сплава *Ce-Fe* материала с высоким значением магнитострикции.

Экспериментальная часть. Для построения фазовых равновесий и изучения физико-химических свойств системы *Ce-Fe* были приготовлены сплавы с содержанием церия 10, 16, 30 и 33 атм. %. В качестве исходных компонентов использовались железо карбонильное (99,95 масс. % *Fe*) и церий электролитический (99,56 мас. % *Ce*). Смесь двух предварительно спрессованных компонентов заданного состава сплавляли в электродуговой печи с нерасходуемым вольфрамовым электродом на медном водоохлаждаемом поде в атмосфере аргона. Гомогенизационный отжиг проводился в двойных вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление 10^{-4} мм. рт.ст.) в течение 800 ч при $1000^\circ C$ и в течение 800 ч при $500^\circ C$. Для проведения отжига использовались автоматические трубчатые печи сопротивления, температура отжига поддерживалась постоянно с точностью до $\pm 0,5^\circ C$ при помощи терморегулятора ВРТ-2. Закалка образцов проводилась с $773^\circ K$ в ледяной

воде. Достижение равновесного состояния контролировалось методами рентгенофазового и микроструктурного анализа [3]. О полной гомогенизации образцов свидетельствовали отсутствие уширения пиков на дифрактограммах и неизменность микроструктур при повторных отжигах.

Были также получены образцы сплавов, в которых перед началом термообработки на поверхности слитка создавался тонкий слой из третьего металла, образующего эвтектику с церием, у которого более низкая температура эвтектического перехода, чем у исходных компонентов. Для этого из исходной шихты состава $Ce_{1+x}Fe_{2-x}$ ($x \leq 0,2 + 0,25$) вышеуказанным способом получают отливки с более высоким содержанием церия, чем при стехиометрическом составе. Затем их расплавляют в изложнице, поверхность которой предварительно плотно выстилают медной фольгой толщиной 50 мкм. При взаимодействии расплава с медной фольгой на приповерхностном слое слитка образуется соединение типа $Ce-Fe-Cu$. Термообработка полученного сплава оказывается более мягкой и проводится при температуре, значительно ниже $1000^\circ C$, с тем, чтобы медь из поверхностного слоя могла проникнуть внутрь слитка преимущественно за счет диффузии по границам зерен и образования дополнительной упрочняющей фазы типа $CeCu_2$ [4].

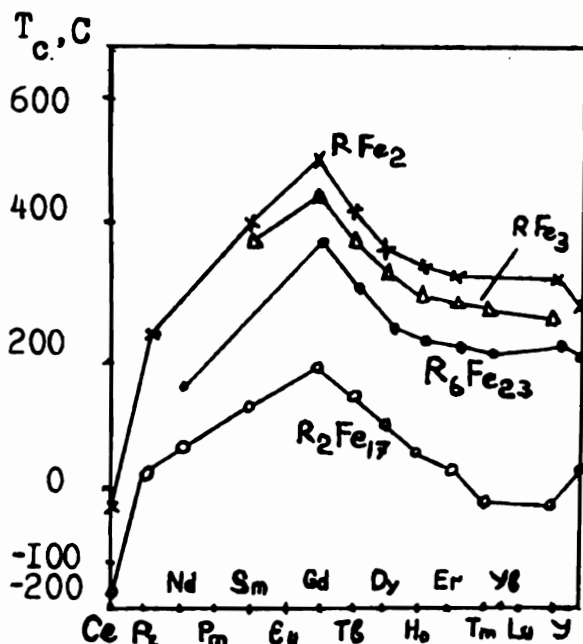
Рентгенофазовый анализ был выполнен при помощи дифрактометра *HLG-4B* на кобальтовом K_α -фильтрованном излучении.

Обсуждение результатов. Первые исследования диаграмм состояния системы $Ce-Fe$, выполненные в [5], установили существование двух соединений $CeFe_5$ и $CeFe_2$ (фаза Лавеса). В [6] было проведено исследование сплавов в области до 5% (по массе) церия и получена часть диаграммы состояния, богатая железом. Установлены образование фаз $CeFe_5$ и $CeFe_2$ и незначительная растворимость Ce в α - и γ -железе (менее 0,04 атм.%). Дальнейшими исследованиями было показано, что истинный состав промежуточной фазы $CeFe_5$ находится в интервале 87,5–89,5 атм.% железа и соответствует фазе Ce_2Fe_{17} [7]. В [8,9] приведен сравнительный анализ данных по системе $Ce-Fe$, опубликованных в литературе и взятых нами за основу. Результаты наших исследований показали, что в области от 10 до 33 атм.% Ce фаза $CeFe_5$ не образуется, что согласуется с данными, приведенными в [10]. Из образующихся по перитектической реакции фаз наиболее характерной для РЗМ и компонентов триады железа является фаза Лавеса с отношением радиусов РЗМ и переходного металла 1,225 : 1, причем стабильность этих соединений определяется не только геометрическим фактором, но и их электронной структурой [11, 12]. Известно, что $CeFe_2$ соответствует типу $MgCu_2$, который реализуется при концентрации 1,33–1,83 эл./атом [13]. Образующееся в системе $Ce-Fe$ еще одно характерное соединение Ce_2Fe_{17} имеет две полиморфные модификации с родственными структурами типа Th_2Ni_{17} или Th_2Zn_{17} . Кристаллографические характеристики интерметаллических соединений приведены в табл. 1

Известно, что железо, как и кобальт, при сплавлении с легкими РЗМ упорядочивается ферромагнитно. Наиболее сложны соединения с церием из-за легкости перехода этого элемента в твердофазных превращениях в немагнитное четырехвалентное состояние. В то же время двойные интерметаллиды Co с первой половиной ряда лантаноидов, т.е. с менее магнитными РЗМ или даже, немагнитными, как лантан и иттрий, обладают высокими значениями $\mu^o\mu^s$ и температур Кюри, причем последние почти не зависят от того, какой РЗМ входит в соединение.

Система	ИМС	Способ образования	Т, К	Структура		Периоды решетки	
				система	тип		
Ce - Fe	Fe ₂ Ce	перитектический	1205	кубич.	MgCu ₂	0,7302	-
	α-Fe ₁₇ Ce ₂	перитектический	1341	гексагон.	Th ₃ Ni ₁₇	0,8490	0,8281
	β-Fe ₁₇ Ce ₂	вследствие превращения в твердый состав	не установлена	ромбоэдр.	Th ₃ Zn ₁₇	0,8493	1,241

При этом в области низких концентраций РЗМ, т.е. в соединениях, богатых кобальтом, температуры Кюри быстро достигают значения, соответствующего металлическому кобальту [15]. По сравнению с этой моделью температуры Кюри в



Зависимость температур Кюри от содержания железа в системе РЗМ - Fe.

системе Ce - Fe уменьшаются при увеличении содержания железа (см. рис.). Предполагается, что аномальное поведение железа в сплавах с РЗМ обусловлено такими эффектами, как изменение координационного числа и межатомных расстояний [16].

Таблица 2

Значения магнитоstriction и механических свойства сплава на основе церия и железа

Состав образца	$\lambda \cdot 10^{-4}, \text{с.м}$	$\sigma_{\text{раст.}}, \text{МПа}$	$\sigma_{\text{сжат.}}, \text{МПа}$
CeFe	1200	3-4	100-120
Ce _{1,1} Fe _{1,9} (медь)	1280	100-200	400

Примечание: λ - продольная магнитоstriction при $H = 1600 \text{ кА/М}$; $\sigma_{\text{раст.}}$ - прочность на разрыв; $\sigma_{\text{сжат.}}$ - прочность на сжатие при 60 МПа.

В табл. 2 приводятся магнитоупругие и механические свойства интерметаллического соединения церия с железом типа $CeFe_2$, где более высокие значения магнитострикции достигаются сплавлением компонентов с более высоким соотношением церия, чем при стехиометрическом составе, за счет упрочняющей фазы $CeCu_2$ по технологии, приведенной в экспериментальной части.

Катедра катализа

Поступила 29.05.1998

ЛИТЕРАТУРА

1. А. с. СССР № 384922, 1973.
2. А. с. СССР № 521334, 1976.
3. Калагова Р.В. - Цветная металлургия, 1986, с.122-124.
4. А. с. СССР № 1478260, Б. И. СССР, 1989, № 17.
5. Vogel R., Zeltzsch F. Report on the crystal structure of iron alloys. - Anorg. Chemie, 1917, v. 29, № 1, p. 25-49.
6. Jepson J. O., Duwez P. Cerium -Iron phase diagram in iron - rich part II. - Trans ASM, 1955, v. 47, p. 543-553.
7. Заречнюк О.С., Крипьякевич П. И. - Кристаллография, 1962, т. 7, № 4, с. 543-544.
8. Gschneidner K.A., Verkade M.E. Selected Cerium phase diagrams.- Rare Earth Inf. Center, Energy Minerals Resources Res. Inst., Iowa state Univ., 1974.
9. Банных О.А. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа М.: Металлургия, 1986, с. 325.
10. Dariel M.P., Molhuys T.T., Pliskus M.R. The Terbium - iron phase diagram. - T. Less - Common. Met., 1976, v. 45, p. 91.
11. Лавес Ф. Кристаллическая структура и размеры атомов.- В сб.: Теория фаз в сплавах. М.: Металлургия, 1961, с. 139-161.
12. Пирсов У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977, т. 1-2, с.415-470.
13. Laves F., Witte H. Der einfluss von valen relectronen auf die Kristallstruktur ternarer Mg - legierungen.- Metallwirtschaft, 1936, v. 15, p. 840-858.
14. Lemaire R. Etude térmomagnetique d'autres composés du systeme metal de terres rares - cobalt.- Cobalt, 1966, № 33, p. 201.
15. Дерягин А.Б., Кудреватых Н. Б., Башков Ю. Ф. Магнитные свойства и магнитокристаллическая анизотропия интерметаллических соединений R_2CO_{17} -В кн.: Труды межд. конф. по магнетизму. МКМ-73. М.: Наука, 1974, с. 223-225.
16. Buschow K.H.J., van der Goot A.S. Phase relatins, cristal structures and magnetic properties of erbium - iron compounds.- Phys. State Sol., 1969, v. 35, p. 515.

ՈՒՎ ԿԱԼԱԳՈՎԱ Ա.Ի. ՄԱՐՏԻՐՅԱՆ

Ce-Fe ՀԱՄԱԿԱՐԳԻ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Ա մ փ ո փ ո մ

Ուսումնասիրված է ցերիումի և երկաթի ինտերմետաղական միացության բաղադրությունը և կառուցվածքը ցերիումի 10-ից մինչև 33 ատոմ. % ցերիումի պարունակության մարզում: Բերված է $Ce - Fe$ համակարգի վիճակի դիագրաման քննարկվող կոնցենտրացիաների մարզում: Ենթադրված է, որ բաղադրիչների հալումը ցերիումի չավելի մեծ պարունակությամբ, քան ստեխիոմետրական բաղադրությունում է, հանգեցնում է $Ce - Fe$ համաձուլվածքի մեխանիկական հատկությունների ավելացմանը և մագնիսատրիկցիայի բարձրացմանը: Բերված են $CeFe_2$ հայտնի համաձուլվածքի և $CeCu_2$ տիպի լրացուցիչ անրապնդող ֆազով $Ce_{1+x}Fe_{2-x}$ համաձուլվածքի մագնիսատրիկցիայի, $\sigma_{լուսնային}$ և $\sigma_{սեղման}$ համեմատական զնահատումները: